

Библиотека
САНИТАРНОГО ВРАЧА



М. И. КРЫЛОВА

МЕТОДЫ
САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОДУКТОВ
ПРИ ПИЩЕВЫХ
ОТРАВЛЕНИЯХ

*

МЕДГИЗ

1954

БИБ

САН
ИССЛ

БИБЛИОТЕКА САНИТАРНОГО ВРАЧА

М. И. КРЫЛОВА

МЕТОДЫ
САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОДУКТОВ
ПРИ ПИЩЕВЫХ
ОТРАВЛЕНИЯХ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МЕДИЦИНСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МЕДГИЗ — 1954 — МОСКВА

Н
след
для
ческ
С
сани
лаем
Е
лабо
науч
Эри
вани
щие
гие
указ
дан
ка,
лич
дукт
ме
вани
и в

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
Оформление материалов, направляемых в лабораторию для исследования	8
Схема санитарного исследования	9
Методы химического анализа	9
Общие правила исследования пищевых продуктов при пищевых отравлениях	9
Органолептическое исследование и подготовка материала к химическому исследованию	10
Мышьяк	11
Качественное определение мышьяка	11
1. Цинкокислотный метод обнаружения мышьяка	11
2. Обнаружение мышьяка путем выделения его на медную проволоку	16
Количественное определение мышьяка	19
Сурьма	24
Качественное определение сурьмы	24
Количественное определение сурьмы	25
Определение мышьяка и сурьмы при их совместном при- сутствии	29
Свинец, медь и цинк	33
Определение свинца, меди и цинка	33
Количественное определение свинца	37
Количественное определение меди	39
Количественное определение цинка	40
Фтористые соли	43
Определение фтора	44
Качественное определение фтора	46
Количественное определение фтора	47
Барий	53
Определение растворимых в соляной кислоте солей бария (углекислых, хлористых)	54

Ртуть . . .
Качес
Цианиды
Выдел
Опре
Нитриты
Качес
Колич
Гри
Тетраэтил
Дульцин
Соланин .
Алкалоиды
Приложен
Естеств
фт
пр
Естеств
в
жи
Законо
мет
тах
Инструкция

Ртуть	55
Качественное определение ртути	55
Цианиды	58
Выделение синильной кислоты	58
Определение синильной кислоты	60
Нитриты	62
Качественное определение нитритов	62
Количественное определение нитритов по методу Грисса	63
Тетраэтилсвинец	64
Дульцин (параэтоксифенилмочевина)	68
Соланин	70
Алкалоиды	72
Приложения	75
Естественное содержание мышьяка, меди, цинка, фтора и ртути в растительном сырье и пищевых продуктах растительного происхождения	76
Естественное содержание металлов, мышьяка и фтора в организмах животных и пищевых продуктах животного происхождения	84
Законодательство СССР о содержании солей тяжелых металлов и мышьяка в готовых пищевых продук- тах, в сырье, полуфабрикатах и в посуде	91
Инструкция	96

ВВЕДЕНИЕ

Пищевыми отравлениями называют такие заболевания, которые имеют обычно короткий инкубационный период, протекают в острой форме, клинически свойственной интоксикации, и вызываются токсическим действием бактерий или ядовитыми веществами небактериального происхождения, попавшими в пищу.

Пищевые отравления делят на две группы: пищевые отравления бактериального происхождения и пищевые отравления небактериальной природы.

К последней группе относят отравления ядовитыми грибами и другими ядовитыми продуктами растительного и животного происхождения, а также отравления пищевыми продуктами, содержащими токсические вещества неорганического и органического происхождения (мышьяк, медь, цинк, фториды, тетраэтилсвинец и др.).

Удельный вес небактериальных пищевых отравлений составляет лишь 10—15% к общему количеству таких отравлений, однако летальность, наблюдаемая при небактериальных отравлениях, значительно выше, чем при бактериальных пищевых отравлениях (Н. И. Орлов).

Заболевания при небактериальных пищевых отравлениях, за некоторыми исключениями, не носят массового характера, а охватывают обычно небольшие группы, семью или отдельных лиц.

Инкубационный период (время, прошедшее от момента употребления продукта до момента заболевания) при отравлениях минеральными и растительными веществами обычно весьма короткий. Так, например, явления острого отравления мышьяком, медью, цинком наступают часто немедленно или в течение 5—15 минут (в редких случаях в течение часа), в то время как отравления бактериального происхождения имеют инкубационный период в среднем от 2 до 36 часов, а иногда и больше.

Заболевания, относящиеся к небактериальным пищевым отравлениям, чаще всего протекают при нормальной или субнормальной температуре; при отравлениях бактериального происхождения обычно (за исключением ботулизма) наблюдается повышенная температура.

Специфические клинические симптомы в сопоставлении с другими обстоятельствами заболевания дают возможность санитарному врачу иногда сразу поставить диагноз.

Предварительно поставленный диагноз должен быть подтвержден или изменен на основании лабораторных исследований остатков подозреваемого пищевого продукта, а также рвотных масс, промывных вод, испражнений, крови пострадавших.

Содержание лабораторного исследования материалов, доставленных в связи с пищевым отравлением, должно соответствовать конкретным указаниям, сделанным санитарным врачом в сопроводительном документе. Указания врача в отношении направления исследования чрезвычайно облегчают лаборатории подход к исследованию, сужают объем последнего, ускоряют и удешевляют его, так как исключают излишние определения.

Если такие указания отсутствуют, то при установлении направления исследования лаборатория должна принять во внимание как клиническую картину заболевания, так и все обстоятельства, при которых возникло пищевое отравление. Эти сведения излагаются в копии акта расследования пищевого отравления, который должен быть приложен к препроводительному документу.

При исследовании материалов, присланных в лабораторию, нельзя формально ограничиться только заданиями санитарного врача. Химик-аналитик может расширить схему исследования и дополнить ее сверх задания, если по ходу исследования им получены соответствующие данные.

Санитарно-химические исследования пищевых продуктов, напитков, рвотных масс и т. п., присланных по поводу пищевого отравления, являются пограничной областью санитарной и судебной химии. При подобного рода исследованиях необходимо иметь в виду, что от правильного решения поставленного вопроса часто зависит и правильная трактовка сущности пищевого отравления. Поэтому применение правильно выбранного и на-

дежного метода исследования имеет существенно важное значение.

Следует, однако, отметить, что до настоящего времени этому вопросу не уделяется достаточного внимания, и на практике нередко применяются различные, иногда неправильные методы определения вредных для здоровья веществ, что приводит не только к неодинаковым, но иногда и к ошибочным результатам исследования.

В данной работе, как уже было отмечено в предисловии, изложены методы исследования пищевых продуктов и других материалов, присылаемых по поводу пищевого отравления, преимущественно на те ядовитые вещества, которые наиболее часто встречались в практике Государственного научно-исследовательского санитарного института имени Эрисмана. Эти методы исследования применяются в институте в течение многих лет и оправдали себя на практике.

Следует отметить, что при современном состоянии вопроса о распространении мышьяка, фтора, меди, цинка и других элементов в природе и при достигнутой высокой чувствительности методов определения скорее можно найти эти элементы, чем не найти их. Поэтому задача химика-аналитика состоит не только в том, чтобы правильно найти тот или иной элемент, но и в том, чтобы дать правильную трактовку полученных данных.

При пищевых отравлениях, когда подозреваются в качестве этиологического фактора вредные химические вещества (мышьяк, медь, цинк и др.), всегда необходимо принимать во внимание естественное содержание их в пищевых продуктах. Недостаточное знакомство с этим может повести к серьезным ошибкам в результате неправильного толкования данных анализа.

В связи с этим в работе приведены данные последних лет о естественном содержании мышьяка, меди, цинка, фтора и ртути в отдельных частях различных съедобных растений и в продуктах растительного и животного происхождения, которые следует учитывать при даче заключения об исследуемом пищевом продукте. Так, например, для анализа прислана треска с указанием, что проба изъята в связи с происшедшим пищевым отравлением, и просят определить в ней мышьяк. Допустим, что при исследовании образца обнаружен мышьяк в количестве 5 мг в пересчете на 1 кг продукта. При даче заключения

аналитик должен иметь в виду, что содержание мышьяка в треске, согласно литературным данным, колеблется от 11 до 26 мг на 1 кг сухого вещества данного продукта (стр. 89), что найденные количества мышьяка не превышают количества мышьяка, естественно содержащегося в треске, и, следовательно, не могут быть причиной отравления.

Естественное содержание ряда микроэлементов в пищевых продуктах, с одной стороны, и возможное загрязнение их этими элементами в процессе изготовления, хранения, а также применение некоторых из них в качестве составной части фунгицидов и инсектицидов, с другой — вызвало необходимость установления предельно допустимых количеств вредных элементов в ряде пищевых продуктов, что и отражено в санитарном законодательстве СССР. В связи с этим в работе приведены выдержки из санитарного законодательства СССР о допустимых количествах мышьяка, сурьмы, свинца, меди и цинка в пищевых и вкусовых продуктах и предметах домашнего обихода.

Оформление материалов, направляемых в лабораторию для исследования

Всякое санитарно-химическое исследование, связанное с пищевым отравлением, должно проводиться только при наличии сопроводительного документа, в котором должно быть указано следующее:

- 1) точный адрес лаборатории;
- 2) наименование объектов, направляемых на исследование, время их взятия и отправления (год, месяц, число, час), упаковка образца, наличие надписей, печатей и т. д.;
- 3) причины направления образцов в лабораторию, причем должно быть дано подробное описание случая или нескольких случаев пищевого отравления или, если это возможно, приложена копия акта расследования пищевого отравления; кроме того, должно быть точно указано, в каком направлении следует производить исследование (на что именно);
- 4) подпись врача или другого должностного лица, направляющего образцы (должность, фамилия).

Пищевые продукты или другие объекты (рвота, моча, фекалии больных), подлежащие исследованию, упаковы-

ваются каждый в отдельности в чистую стеклянную посуду или чистую бумагу таким образом, чтобы была исключена возможность загрязнения одного образца другим или передача запаха от одного образца к другому. В случае необходимости, наряду с химическим исследованием, произвести и бактериологическое, следует упаковывать образцы в стерильную посуду. Образцы должны быть завязаны и опломбированы или опечатаны печатью лица, производившего выемку образцов.

При приемке образцов для исследования лаборатория должна выдать расписку, указав время получения образцов (месяц, число, час), целость упаковки и печатей. В случае несоответствия упаковки с указаниями в сопроводительном документе или нарушения целости печатей необходимо сообщить об этом лицу, пославшему образцы, и выяснить, следует ли производить исследование присланного материала.

Схема санитарного исследования

План исследования вытекает из всех данных сопроводительных документов. Ниже мы приводим схему санитарного исследования, которая в зависимости от цели анализа может значительно изменяться как в сторону сокращения, так и дополнения.

Органолептические исследования: цвет, запах, консистенция.

Определение ядовитых и вредных веществ¹: мышьяка *, меди *, цинка *, свинца, цианидов, фтора, бария, ртути, сурьмы, тетраэтилсвинца, нитритов, дульцина, со- ланина, алкалоидов.

МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Общие правила исследования пищевых продуктов при пищевых отравлениях

1. Полученные образцы аналитик точно описывает в своей рабочей тетради. Прежде всего он отмечает время поступления образца и начало его исследования. Затем

¹ Определения, отмеченные одной звездочкой, обычно всегда производятся при пищевых отравлениях. Свинец определяют только в случае подозрения на хроническое свинцовое отравление, все остальные указанные вещества — если имеются на то соответствующие указания.

описывает упаковку образца, оттиски на пломбе или печати, надписи на образцах, вес каждого образца. Далее в тетради он делает подробную и точную запись всего сделанного и полученных результатов, включая и отрицательные результаты, с таким расчетом, чтобы любой, прочитав их, мог бы сразу представить всю картину хода анализа.

2. Вскрывая доставленный образец, аналитик должен следить за тем, чтобы части печати не попали в исследуемый материал и не загрязнили его. При исследовании необходимо также следить, чтобы никакие посторонние вещества не могли попасть извне в исследуемый материал. Особое внимание надо уделить чистоте лабораторной посуды (качеству мытья).

3. Реактивы, применяемые при исследовании, должны быть проверены на отсутствие тех веществ, которые ищут в исследуемом материале, теми же методами, которые будут применены по отношению к исследуемому материалу. Также обращают внимание на чистоту фильтровальной бумаги и резиновых пробок и трубок. Красные резиновые трубки и пробки содержат иногда сурьму, серые — свинец.

4. После окончания работы образцы должны храниться в надлежащем месте, лучше под замком.

5. По окончании исследования остатки объектов хранятся в надлежащем месте не менее одного месяца.

ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ПОДГОТОВКА МАТЕРИАЛА К ХИМИЧЕСКОМУ ИССЛЕДОВАНИЮ¹

Приступая к исследованию материала, аналитик описывает внешний вид исследуемого вещества, цвет, запах, консистенцию, устанавливает наличие посторонних включений, если таковые имеются, пользуясь при этом лупой. При обнаружении посторонних белых или окрашенных частиц последние собирают на часовое стекло, записывают место их расположения, внешний вид, форму, цвет

¹ Если необходимо определить в материале содержание цианидов, последние определяют в первую очередь с целью предупреждения их возможного улетучивания; органолептическое исследование производят с соблюдением правил предосторожности.

и т. д. и исследуют их отдельно от остального исследуемого материала.

Окончив предварительный осмотр материала, последний тщательно измельчают, хорошо перемешивают и по возможности $\frac{1}{3}$ присланного материала помещают в чистые, сухие стеклянные банки с притертыми пробками на случай, если потребуется контрольное исследование.

При выполнении исследования следует беречь материал, поэтому должны быть точно рассчитаны все количества, необходимые для намеченных по плану определений.

МЫШЬЯК

Согласно литературным данным, умышленные отравления мышьяком в последние десятилетия встречаются сравнительно редко; чаще наблюдаются отравления вследствие небрежного обращения с препаратами мышьяка (А. В. Степанов, Н. И. Орлов и др.). Подобного рода отравления происходят, главным образом, от неорганических соединений мышьяка, применяемых для борьбы с грызунами (крысы, мыши), тараканами, вредителями сельского хозяйства и т. д.; эти соединения при неосторожном обращении с ними попадают в пищу.

По литературным данным, As_2O_3 может вызвать отравления в количествах от 10 до 60 мг на прием. Острая форма отравления, приводящая к смерти, наступает при приеме 60—200 мг As_2O_3 (Н. П. Кравков, В. И. Скворцов, Э. Штаркенштейн, Э. Рост и И. Поль, Н. В. Лазарев, Н. В. Вершинин).

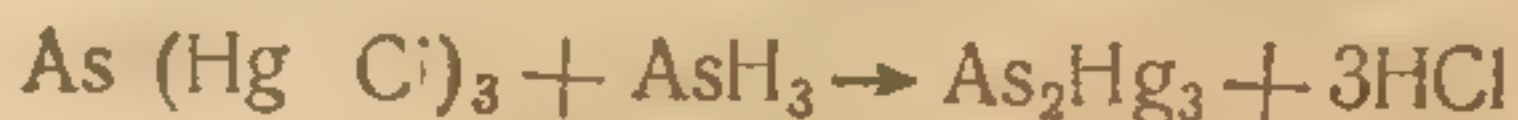
Качественное определение мышьяка

Качественное определение мышьяка в пищевых продуктах без разрушения органического вещества проводится в случаях, когда в исследуемом материале предполагают наличие неорганических соединений мышьяка. Органические соединения мышьяка в этих условиях не все обнаруживаются.

1. Цинкокислотный метод обнаружения мышьяка

Принцип метода. Определение мышьяка основано на восстановлении соединений мышьяка до мышьяковистого водорода, дающего окрашенное соединение с

кристалликами азотнокислого серебра или с бумажкой, обработанной раствором азотнокислого серебра, хлоридом или бромидом ртути.



Реакция не специфична для мышьяка. Сероводород и фосфористый водород дают аналогичную реакцию. Сурьмянистый водород вызывает желтое или серое окрашивание при количествах свыше 0,1 мг на определение.

Чувствительность реакции практически одинакова как с бумажкой, смоченной азотнокислым серебром, так и с полоской бумаги, пропитанной раствором бромной ртути для трех- и пятивалентного мышьяка, если проводить реакцию с добавлением хлористого олова, и равна 0,5 γ мышьяка (As). При отсутствии хлористого олова реакция менее чувствительна. Однако мы считаем, что применение полосок фильтровальной бумаги, пропитанных раствором бромной ртути, более удобно, так как они менее подвержены влиянию света и влаги.

Реактивы. 1. Бромная ртуть, 5% спиртовой раствор. Продажный препарат бромной ртути помещают в фарфоровую чашку, покрывают ее воронкой и нагревают на песчаной бане. Для охлаждения стенок воронки их покрывают слоем мокрой фильтровальной бумаги. Бромная ртуть возгоняется и осаждается на холодных стенках воронки в виде белых игл. Из очищенной бромной ртути готовят 5% спиртовой раствор.

2. Олово хлористое в кристаллах.

3. Полоски бромно-ртутной бумаги. Беззольные фильтры помещают на несколько слоев обыкновенной бумаги и на стекло и разрезают на полоски в 3—3,5 мм ширины и 40—50 мм длины, пользуясь острым скальпелем и линейкой.

Каждую полоску пропитывают 5% раствором бромной ртути. Избыток раствора удаляют путем быстрых движений полоской в воздухе и высушивают в горизонтальном положении на подложенных под нее стеклянных палочках. Бромно-ртутные полоски хранят в темной склянке с притертой пробкой.

4. Свинец уксуснокислый, 5% водный раствор.

5. Серная кислота, разведенная водой 1 : 4.
6. Серная кислота, разведенная водой 1 : 8.
7. Цинк металлический без мышьяка.

Аппаратура. Прибор состоит из колбочки *A* (рис. 1) объемом 100—150 мл с вертикальной насадкой. Насадка состоит из хорошо притертой к колбочке *A* стеклянной трубки *B* длиной 50—70 мм с диаметром просвета 6—7 мм и стеклянной трубки *Г* длиной 30—40 мм с диаметром просвета 3,5—4 мм, притертой к верхнему концу трубки *B*.

Для конструирования прибора можно пользоваться и обыкновенной плоскодонной колбочкой указанного выше размера, соединив все части прибора с помощью резиновых пробок.

Подготовка прибора к анализу. Для поглощения сероводорода, могущего образоваться при реакции между цинком и серной кислотой, в трубку *B* помещают комочек гигроскопической ваты, предварительно смоченной 5% раствором уксуснокислого свинца, отжатой между листками фильтровальной бумаги и разрыхленной. Нижний конец трубки *B* закрывают рыхлым комочком сухой гигроскопической ваты.

Для фиксации мышьяка в трубку *Г* помещают полоску бромно-ртутной бумаги, наружный конец которой (выступающий свободно из трубки) загибают для удержания полоски в просвете трубки.

Вместо насадки к прибору, указанной выше, очень удобно пользоваться насадкой, представленной на рис. 1. Она представляет собой газоотводную трубку *B*₁ с просветом 3,5—4 мм, дважды изогнутую в нижней части, с двумя шарообразными расширениями емкостью около 2 мл каждое. Расстояние между шарообразными расширениями равно приблизительно 5 мм. Нижний конец трубки срезан косо.

Для поглощения сероводорода в трубку *B*₁ (через нижний конец) наливают такое количество 5% раствора уксуснокислого свинца, чтобы колено между двумя шарообразными расширениями было заполнено раствором, но чтобы раствор не заполнял самые расширения.

Применение раствора уксуснокислого свинца вместо волокнистых материалов, пропитанных этим раствором, помимо более надежного поглощения сероводорода, имеет еще одно преимущество, а именно благодаря об-

разованию пузырьков газа, наблюдаемых в насадке при прохождении последнего через раствор уксуснокислого свинца, аналитик получает возможность контролировать герметичность аппарата.

В верхний конец трубки B_1 помещают бромно-ртутную полоску.

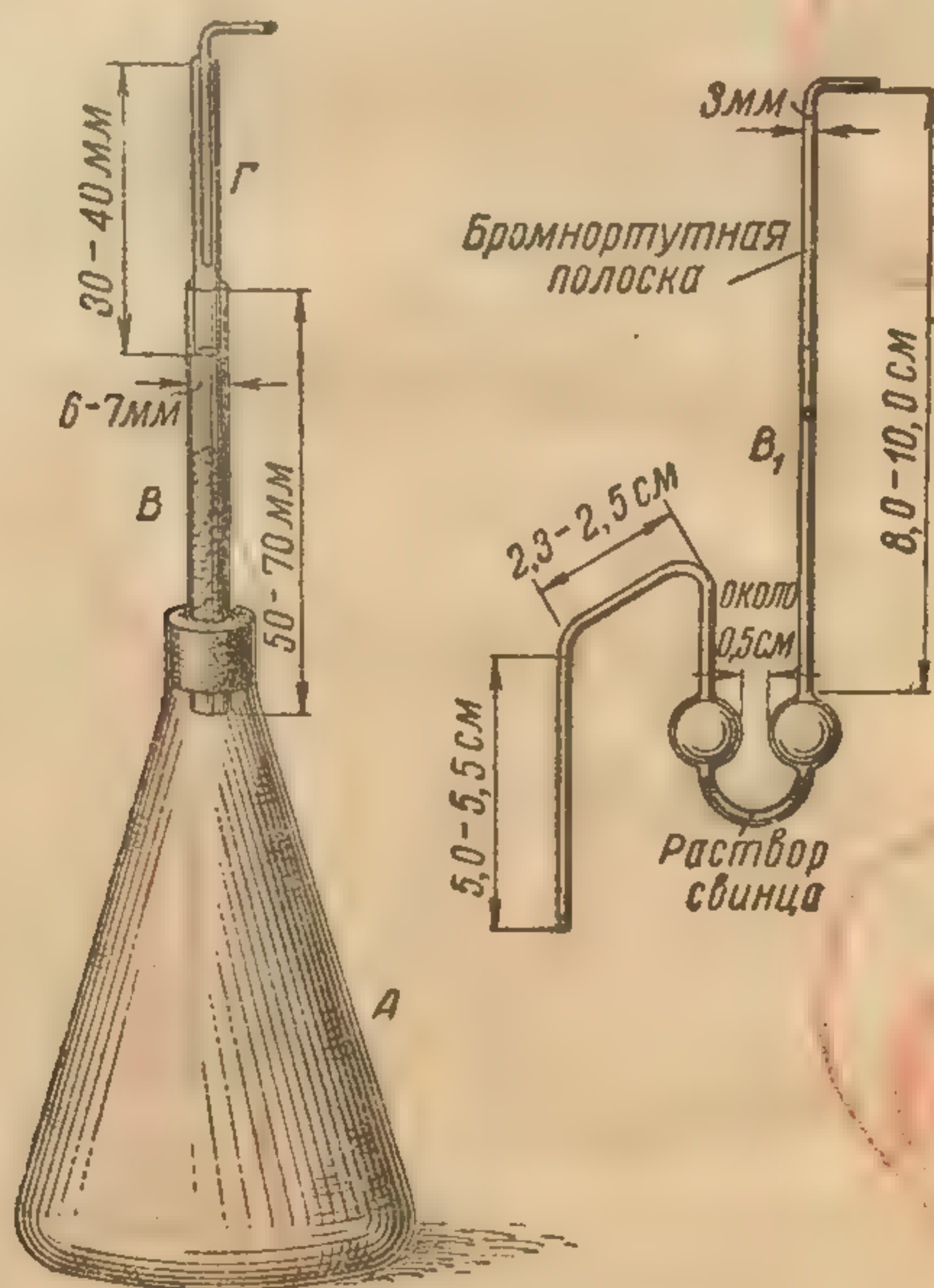


Рис. 1. Прибор для выделения мышьяка.

Подготовка вещества для исследования. Определенную навеску хорошо перемешанного или, если продукт твердой консистенции, хорошо измельченного образца помещают в плоскодонную колбу объемом около 200 мл. Жидкого образца (например, молока) берут 25 мл, вещества, содержащего менее значительные количества влаги (консервы), — 20 г и воздушно-сухих веществ (мука) — 10 г. К жидким веществам добавляют равный объем серной кислоты, разведенной 1 : 4; к веществам, содержащим менее значительные количества влаги, — 50—70 мл серной кислоты, разведенной

1 : 8; все хорошо перемешивают и колбу с содержимым помещают в кипящую водяную баню на 15 минут.

В дальнейшем поступают различно в зависимости от структуры пищевого продукта.

Твердые жиры. Содержимое колбы после нагревания в кипящей водяной бане охлаждают, в застывшем жире делают прокол стеклянной палочкой и жидкую часть сливают в колбу прибора для определения мышьяка.

Растительные жиры. Содержимое колбы после нагревания в кипящей водяной бане переносят в делительную воронку и не жировой слой вливают в колбу прибора для определения мышьяка.

Консервы, хлеб, мука и прочие подобные объекты. Содержимое колбы после нагревания в кипящей водяной бане фильтруют через фильтр, состоящий из двух кусочков марли, между которыми помещен слой ваты. Фильтр собирают в колбу прибора для определения мышьяка.

Жидкие пищевые вещества. Содержимое колбы после нагревания в кипящей водяной бане охлаждают и переводят в колбу прибора для определения мышьяка.

Выделение мышьяка. В колбу А прибора для выделения мышьяка, содержащую подготовленное для определения мышьяка исследуемое вещество, добавляют 0,2 г хлористого олова, около 2 г цинка, закрывают колбу насадкой и оставляют на один час в темном месте или надевают на насадку колпачок из темной бумаги, чтобы исключить влияние света на бромно-ртутную полосу.

Если в течение часа при хорошей реакции между цинком и серной кислотой (о чем судят по пузырькам газа) бромно-ртутная полоска остается без изменения, реакцию считают отрицательной и неорганический мышьяк в исследуемом образце — необнаруженным.

При положительной реакции бромно-ртутная полоска окрашивается в желтоватобурый цвет.

Необходимо иметь в виду, как уже было отмечено, что данная реакция не специфична для мышьяка. Поэтому при положительной реакции присутствие мышьяка подтверждают другой, более специфичной, качественной реакцией, описанной ниже.

2. Обнаружение мышьяка путем выделения его на медную проволоку

Принцип метода. Реакция основана на образовании мышьяковистой меди (Cu_5As_2) при погружении медной пластинки или проволоки в солянокислый раствор мышьяковистой кислоты.

В данной ниже прописи проведения реакции вместо соляной кислоты употребляется серная кислота и хлористый калий.

Р е а к т и в ы. 1. Антипириновый реактив (1 г антипирина и 2 г иодистого калия — препарат не должен содержать свободного иода — растворяют в 30 мл дистиллированной воды).

2. Калий хлористый в кристаллах.
3. Кислота азотная концентрированная.
4. Кислота серная концентрированная.
5. Кислота соляная 10%.
6. Медная проволока (диаметр около 0,3 мм).
7. Олово хлористое в кристаллах.
8. Спирт этиловый.
9. Эфир серный.

Выделение мышьяка на медную проволоку. В коническую колбу объемом около 200 мл помещают определенную навеску средней пробы образца. Воздушно-сухого образца (например, муки, концентрата) берут 10 г, образца, содержащего более значительное количество влаги (например, консервы), — 20 г и жидкого образца — 50 мл. Далее добавляют воду и серную кислоту в таком количестве, чтобы общий объем жидкости был равен 50—55 мл и содержал 5% серной кислоты. Затем вносят 7 г хлористого калия, 0,2 г хлористого олова и медную проволоку длиной около 1,5—2 см, предварительно хорошо очищенную наждачной бумагой, вытертую чистым полотенцем (или обработанную концентрированной азотной кислотой и хорошо промытую водой), согнутую в форме рейтера и подвешенную на стеклянном крючке. Содержимое колбы нагревают до кипения, отмечают время и кипятят час. По мере выкипания жидкости добавляют в колбу горячую дистиллированную воду до первоначального объема. По окончании опыта проволоку промывают путем погружения в дистиллированную воду и затем помещают на фильтро-

вальную бумагу, чтобы удалить воду с поверхности проволоки. Далее проволоку переносят в пробирку со спиртом и после извлечения ее из спирта подсушивают на листке фильтровальной бумаги. Наконец погружают проволоку в эфир и после извлечения дают обсохнуть на воздухе на кусочке фильтровальной бумаги в течение 10—15 минут. В зависимости от количества мышьяка цвет проволоки изменяется от коричневатого до черного с зеленоватым оттенком.

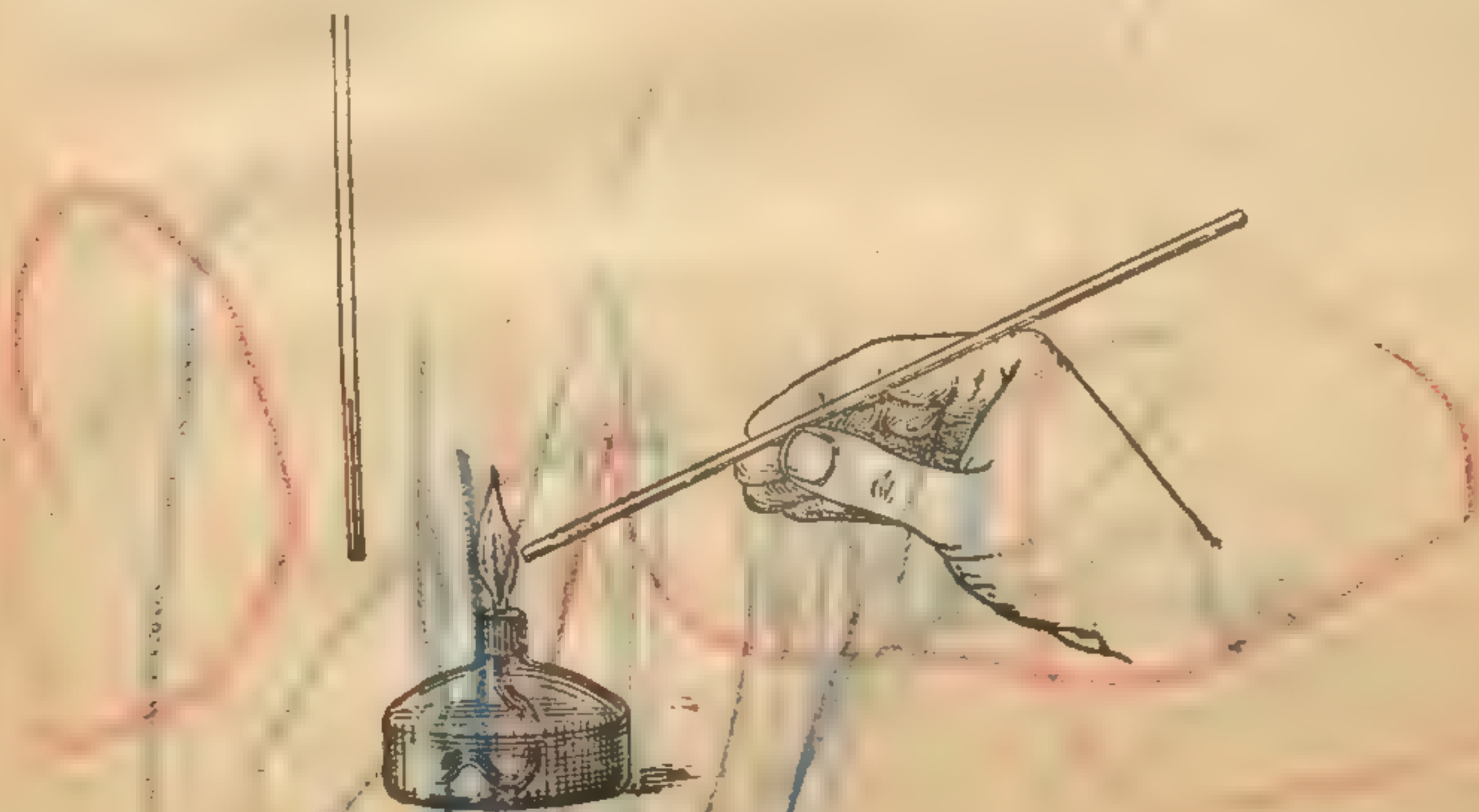


Рис. 2. Возгонка мышьяка.

Однако на основании изменения цвета проволоки еще нельзя делать заключения о наличии мышьяка, так как потемнение проволоки происходит также в присутствии ртути, сурьмы, висмута, селена и других элементов. Поэтому темный налет, полученный на медной проволоке, подвергают возгонке.

Возгонка налета с медной проволоки. Половину проволоки помещают в тонкостенный капилляр (длиной 10—12 см), диаметр которого немного больше поперечного сечения проволоки. Один конец капилляра должен быть запаян до внесения проволоки. Проволока должна доходить до дна капилляра. Запаянный конец капилляра нагревают боковой частью пламени спиртовой горелки или небольшого пламени бунзеновской горелки так, чтобы донышко капилляра только касалось пламени (рис. 2), и наблюдают за образованием белого налета на стенках капилляра у конца проволоки, обращенного

к открытому концу капилляра. Если через несколько секунд от начала нагревания налета не образуется, вносят донышко капилляра глубже в пламя горелки, но так, чтобы пламя не захватывало больше 2—3 мм края проволоки, и продолжают нагревать еще несколько секунд. Образовавшийся белый налет (при малых количествах мышьяка весьма незначительный), при правильной возгонке расположенный в

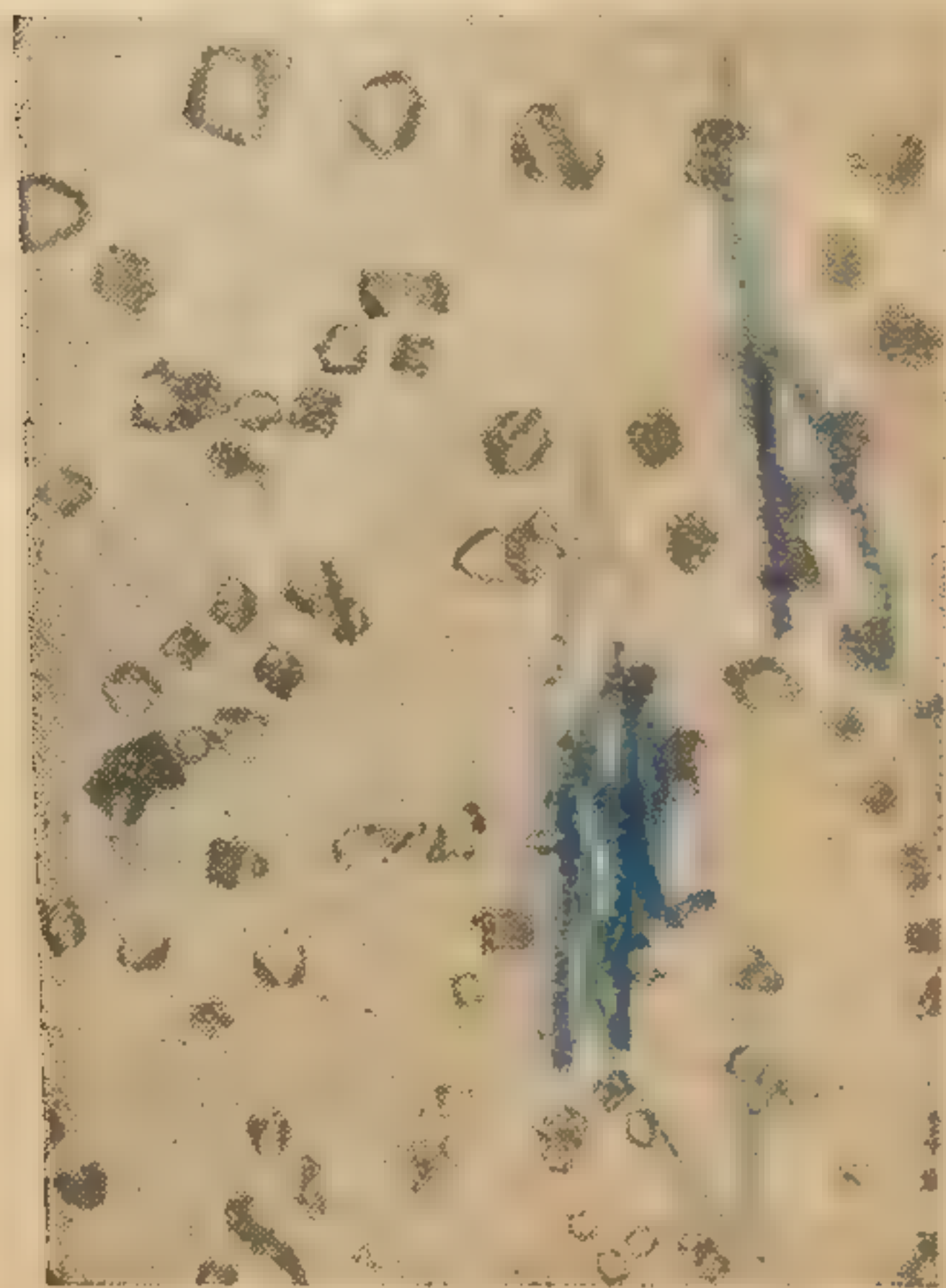


Рис. 3. Кристаллы As_2O_3 .

виде кольца, рассматривают под микроскопом. Образовавшийся налет мышьяковистого ангидрида (As_2O_3) состоит из кристаллов, форма которых не всегда одинакова, но всегда среди массы кристаллов можно видеть кристаллы, имеющие форму октаэдров и тетраэдров с алмазным блеском, характерную для мышьяковистого ангидрида (рис. 3). Ртуть и сурьма также выделяются на медной проволоке в условиях, описанных для мышьяка. В присутствии солей ртути цвет проволоки изменяется в серый, в присутствии солей сурьмы — в фиолетово-черный. Налет, образованный ртутью на медной проволоке, легко возгоняется при слабом нагревании запаянного конца капилляра в форме резко очерченных капелек различной величины. Налеты сурьмы не возгоняются при слабом нагревании, достаточном для возгонки мышьяка. При сильном нагревании — начале плавления стенок капилляра — сурьма возгоняется; возгон состоит из кристаллов, имеющих форму призм, многоугольных пластинок и октаэдров.

Для отличия мышьяка от сурьмы с полученным возгоном проводят следующую реакцию: донышко капилляра нагревают до размягчения, оттягивают с помощью стеклянной трубочки, удаляя при этом и проволоку из капил-

гонке расположенный в виде кольца, рассматривают под микроскопом.

Образовавшийся налет мышьяковистого ангидрида (As_2O_3) состоит из кристаллов, форма которых не всегда одинакова, но всегда среди массы кристаллов можно видеть кристаллы, имеющие форму октаэдров и тетраэдров с алмазным блеском, характерную для мышьяковистого ангидрида (рис. 3).

Ртуть и сурьма также выделяются на медной проволоке в условиях, описанных для мышьяка. В присутствии солей ртути цвет проволоки изменяется в серый, в при-

Капилляр...
ты, после...
ляра...
ли анти...
разукре...
шавание...
в твердос...
жидкости...
реактивом.

При стригатель...
вом рекомендуется...
половины медной...
пилляра, запаять...
ляр с налетом As_2O_3 ...
при судебнохимическ...
Марша, который в 18...
стой реакцией.

Все применяемое...
на отсутствие в них...
чае обнаружения ма...
реакций или имеющих...
ления органическими...
количественное его...

Количествен

Реактивы и л...
мышьяка. Отвешива...
и очищенного водор...
растворяют его в не...
едкого натрия. Раств...
объемом 100 мл, до...
серной кислоты и, до...
содержимое колбы до...
Охлаждают раствор...
сульфата, нагревают...
После охлаждения в...
вую колбу, добавляя...
и хорошо перемеш...
0,010 мг мышьяка...

ляра; затем обламывают оттянутый конец капилляра и для растворения налета вносят капилляр в каплю 10% соляной кислоты, помещенную на предметное стекло. Капилляр с соляной кислотой оставляют на 1—2 минуты, после чего выдувают солянокислый раствор из капилляра на чистое предметное стекло и добавляют 1—2 капли антипиринового реактива. В присутствии сурьмы образуется золотистожелтый осадок, который при перемешивании капли путем покачивания стекла собирается в творожистые комочки, плавающие на поверхности жидкости. Мышьяк не дает реакции с антипириновым реактивом.

При отрицательной реакции с антипириновым реактивом рекомендуется провести возгонку налета с оставшейся половины медной проволоки, удалить проволоку из капилляра, запаять открытый его конец и хранить капилляр с налетом As_2O_3 как *corpus delicti*, как это принято при судебнохимических исследованиях на мышьяк методом Марша, который в данном случае заменяется более простой реакцией.

Все применяемые реактивы должны быть проверены на отсутствие в них мышьяка теми же методами. В случае обнаружения мышьяка с помощью качественных реакций или имеющихся указаний о возможности отравления органическими препаратами мышьяка проводят количественное его определение.

Количественное определение мышьяка

Реактивы и приборы. 1. Стандартный раствор мышьяка. Отвешивают 13,2 мг перекристаллизованного и очищенного возгонкой мышьяковистого ангидрида и растворяют его в небольшом количестве 10% раствора едкого натра. Раствор переводят в колбу Кьельдаля объемом 100 мл, добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты и, укрепив колбу на штативе, нагревают содержимое колбы до появления паров серной кислоты. Охлаждают раствор и, добавив к нему 0,1 г гидразинсульфата, нагревают до кипения и кипятят 10 минут. После охлаждения раствор переводят в мерную литровую колбу, добавляют дистиллированную воду до метки и хорошо перемешивают (1 мл раствора содержит 0,010 мг мышьяка).

2. Раствор бромной ртути (стр. 12).
3. Полоски бромно-ртутной бумаги (стр. 12).
4. Серная кислота концентрированная.
5. Азотная кислота концентрированная.
6. Металлический цинк без мышьяка.
7. Свинец уксуснокислый, 5% водный раствор.
8. Серная кислота, разведенная 1:4 без мышьяка.
9. 5% раствор парафина в петролейном эфире.
10. Прибор для выделения мышьяка.

Прибор для количественного определения мышьяка отличается от прибора для качественного определения мышьяка только размером колбочки.

При количественном определении пользуются колбочкой объемом 50 мл.

Для работы необходимо иметь не менее 6 таких приборов (№ 1, 2, 3, 4, 5 и 6). Подготовку приборов к анализу см. на стр. 13.

Бромно-ртутные полоски во всех приборах помещают на одинаковую глубину; кроме того, они должны занимать одинаковое положение по отношению к стенкам трубок Г.

Подготовка вещества. а) Минерализация органического вещества. Жидкие вещества берут в таком количестве, чтобы содержание сухого вещества во взятой навеске было около 10 г, и после подщелачивания раствором едкого натра до слабо щелочной реакции на лакмус выпаривают в фарфоровой чашке на кипящей водяной бане до небольшого объема (15—20 мл) или до сиропообразной консистенции и переводят с помощью 15 мл 10% азотной кислоты в колбу Кьельдаля объемом около 250 мл.

Вещества плотной консистенции хорошо измельчают, помещают в колбу Кьельдаля около 10 г средней пробы образца и добавляют 15 мл азотной кислоты (10%).

Колбу с объектом и азотной кислотой помещают на асбестовую сетку, укрепляют на штативе и добавляют осторожно 10 мл серной кислоты (концентрированной).

Если исследуемое вещество содержит много сахаристых веществ (например, патока), колбу с объектом после добавления азотной кислоты помещают в сосуд с холодной водой, добавляют осторожно при перемешивании 10 мл концентрированной серной кислоты и оставляют в сосуде с холодной водой на 20—30 минут. Удалив со-

суд с водой, колбу с объектом переносят на асбестовую сетку с отверстием, закрытым листочком асбеста.

Выше колбы Кьельдаля на том же штативе укрепляют делительную воронку (рис. 4)¹, наливают в нее концентрированную азотную кислоту, устанавливают носик воронки над центром колбы и нагревают содержимое колбы до кипения. Во время нагревания, при котором вначале выделяются пары воды, а затем краснобурые окислы азота, пламя горелки регулируют так, чтобы вся колба представлялась окрашенной в краснобурый цвет выделяющимися окислами азота.

Если по окончании выделения окислов азота жидкость в колбе начнет темнеть, в колбу, не прекращая нагревания, добавляют азотную кислоту из делительной воронки по каплям, урегулировав кран воронки так, чтобы в минуту вытекало 6—8 капель кислоты. Через 15—20 минут добавление азотной кислоты прекращают, вынимают из-под колбы асбестовый листочек и содержимое колбы кипятят до появления густых белых паров серной кислоты, после чего кипятят еще 10 минут. Если в течение этого времени жидкость остается бесцветной, то считают минерализацию органического вещества законченной. Если же начинается потемнение жидкости (обугливание органического вещества), то добавляют в колбу азотную кислоту из делительной воронки и продолжают минерализацию, как указано выше.

После полной минерализации органического вещества (узнаваемой по отсутствию потемнения жидкости при

¹ См. также Русин Н. М., Рабинович В. Ф., Гигиена и санитария, 1939, № 9.

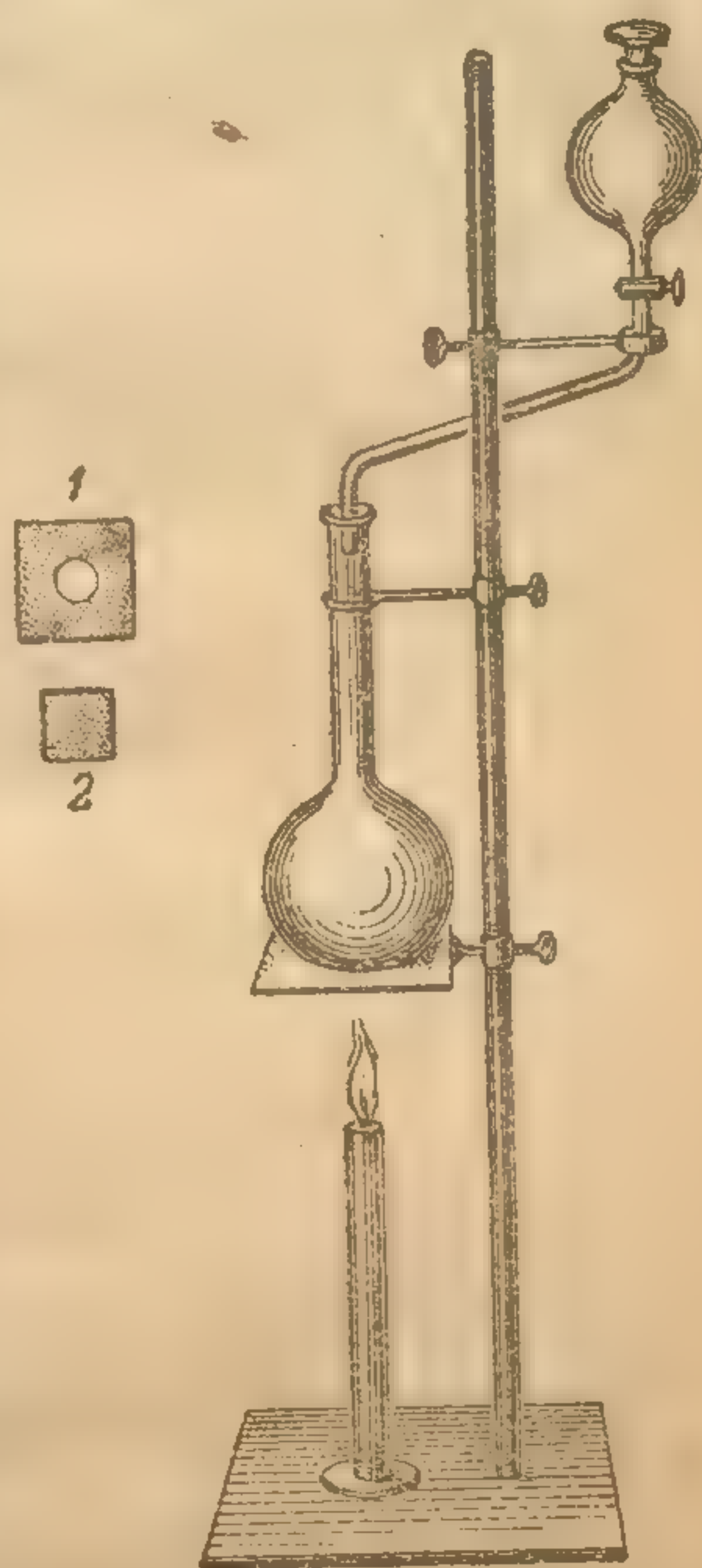


Рис. 4. Установка для мокрого сжигания.

10-минутном кипячении, считая с появления густых белых паров серной кислоты) бесцветную или светложелтую жидкость охлаждают, разбавляют равным количеством воды и кипятят до появления паров серной кислоты с целью удаления связанных окислов азота.

б) Восстановление пентавалентного мышьяка в трехвалентный. После удаления связанных окислов азота в колбу Кьельдаля к охлажденной жидкости добавляют 0,2—0,4 г гидразинсульфата, внося его через длинную стеклянную трубку. Это необходимо для того, чтобы гидразинсульфат не остался вне жидкости, на стенках колбы, что может неблагоприятно отразиться на результате анализа. Для полного разложения гидразинсульфата жидкость нагревают до кипения и кипятят 10 минут. По охлаждении содержимое колбы количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, охлаждают, добавляют дистиллированную воду до метки и хорошо перемешивают.

в) Выделение мышьяка. 25 мл исследуемого раствора, полученного после разрушения органического вещества, переносят в колбочку А объемом 50 мл прибора № 1 (стр. 20). В колбочки А приборов № 2, 3, 4, 5 и 6 вносят соответственно 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 и 1 мм стандартного раствора мышьяка (1 мл которого равен 0,01 мг As) и затем в каждую колбочку добавляют разведенную (1 : 9) серную кислоту в таком количестве, чтобы общее количество жидкости во всех колбочках было равно 25 мл. Далее в каждую из 6 колбочек вносят 0,2 г хлористого олова в кристалликах, 2 г металлического цинка и тотчас же закрывают колбы насадками, содержащими вату, пропитанную уксуснокислым свинцом (или раствор уксуснокислого свинца) и бромно-ртутную полоску бумаги (см. подготовку прибора к анализу на стр. 13) и помещают приборы в холодную воду.

После растворения цинка (обычно в течение 3½—4 часов) вынимают из трубок Г полоски бромно-ртутной бумаги, окрашенные в зависимости от количества мышьяка в цвета от светложелтого до желтобурого, отмечают на них номера колбочек, фиксируют окраски, смачивая полоски путем погружения в 5% раствор парафина в петролейном эфире, отжимают между листками фильтровальной бумаги и высушивают на воздухе.

г) Колориметрирование. Окрашенную полоску из исследуемого раствора сравнивают с окраской полосок, по-

длительности из-за
ка (от 0,2 до 0,5)
объемов поваренной
окраски: 0,2—0,5
шие количества
ние и результаты
Окрашенные
ченные из изза
между двумя
заклеивают две
окрасок хранят
определения мы
жащих условия
чение около 6
шкалу следует

Расчет:

где: X — содержание
1 л продукта; а —
в миллиграммах, дан
полоски из испытыв
раствора, взятого д
дуемого образца, в

Если выделе
непосредственно
на стр. 16, почем
лучена отрицате
шегося сернокис
определения мыш
проволоку, затем
которые могут б
Выделение мыш
ся проводить в
в оставшемся сер
Ход работ
дистиллированную
твор сернокислот
7 г хлористого ка
медную проволоку
тельно хорошо
чистым водоп

лученных из растворов с известным количеством мышьяка (от 0,001 до 0,01 мг), принимая во внимание окраску обеих поверхностей. Наиболее легко колориметрируются окраски с содержанием мышьяка не более 0,01 мг; большие количества мышьяка затрудняют колориметрирование и результаты получаются менее точные.

Окрашенные полоски бромно-ртутной бумаги, полученные из известного количества мышьяка, заключают между двумя стеклянными пластинками, края которых заклеивают двойным слоем бумаги. Полученную шкалу окрасок хранят в темном месте и пользуются ею для определения мышьяка в исследуемом растворе. В надлежащих условиях шкала сохраняется без изменений в течение около 6 месяцев. При изменении окраски полосок шкалу следует приготовить заново.

Расчет:

$$X = \frac{a \times 100 \times 1000}{b \times v},$$

где: X — содержание мышьяка (As) в миллиграммах на 1 кг или 1 л продукта; a — содержание мышьяка в стандартном растворе в миллиграммах, дающем окраску полоски, одинаковую с окраской полоски из испытуемого раствора; b — количество испытуемого раствора, взятого для выделения мышьяка; v — количество исследуемого образца, взятое для минерализации в граммах.

Если выделение мышьяка на медную проволоку непосредственно из исследуемого образца, как указано на стр. 16, почему-либо не производилось или была получена отрицательная реакция, целесообразно из оставшегося сернокислого раствора после количественного определения мышьяка выделить последний на медную проволоку, затем получить кристаллы As_2O_3 в капилляре, которые могут быть представлены как *corpus delicti*. Выделение мышьяка на медную проволоку рекомендуется проводить в том случае, если количество мышьяка в оставшемся сернокислом растворе не меньше 10 μ .

Ход работы. К сернокислому раствору добавляют дистиллированную воду в таком количестве, чтобы раствор содержал 5% серной кислоты. Далее добавляют 7 г хлористого калия, 0,2 г хлористого олова и вносят медную проволоку длиной около 1,5—2 см, предварительно хорошо очищенную наждачной бумагой, вытертую чистым полотенцем (или обработанную концентрирован-

ной азотной кислотой и хорошо промытую водой), согнутую в форме рейтера и подвешенную на стеклянном крючке. Далее поступают, как указано на стр. 16.

ЛИТЕРАТУРА

- Вершинин Н. В., Фармакология, М., 1952.
Кравков Н. П., Основы фармакологии, Л.—М., 1933, ч. II.
Крылова М. И. и Светлов И. П., На фронте здравоохранения, 1935, № 4.
Лазарев Н. В., Химически вредные вещества в промышленности, Л.—М., 1951, ч. II.
Орлов Н. И., Гигиена и санитария, 1943, № 5—6.
Скворцов В. И., Учебник фармакологии, М., 1933.
Степанов А. В., Судебная химия, М.—Л., 1951.
Штаркенштейн Э., Рост Э., Поль И., Токсикология, М., 1931, в. I.

СУРЬМА

Отравления от соединений сурьмы наблюдались вследствие смешения их с другими препаратами. С возможностью отравления сурьмой следует считаться при применении эмалированной посуды, эмаль которой может иногда содержать повышенные количества сурьмы или легко растворимые соединения сурьмы. Кроме того, применение препаратов сурьмы в красильном деле часто обуславливает нахождение сурьмы в сточных водах и при спуске их в общие водоемы. 0,1 г рвотного камня $[C_4H_4K(SbO)O_6]$ может вызывать отравление (Н. П. Кравков, Н. В. Вершинин). Смертельная доза соединений трехвалентной сурьмы от 0,12 до 1 г (обычно 0,5—1 г, по Н. В. Лазареву).

Качественное определение сурьмы

Выделение сурьмы на медную проволоку проводится так же, как указано на стр. 16 при выделении мышьяка. В присутствии сурьмы проволока после кипячения имеет цвет от фиолетово-серого до фиолетово-черного в зависимости от количества сурьмы.

Для того чтобы убедиться, что потемнение проволоки вызвано сурьмой, налет, полученный на медной проволоке, подвергают возгонке.

Возгонка налета с медной проволоки. Половину проволоки, подвергавшейся обработке, промы-

той и высушенной, как указано на стр. 16, переносят в капилляр, один конец которого должен быть запаян до внесения проволоки. Проволока должна доходить до дна капилляра. Капилляр, содержащий испытуемую проволоку, вносят в боковую часть пламени горелки в наклонном положении, вначале нагревая только запаянный конец капилляра, и постепенно вводят его вглубь пламени горелки с таким расчетом, чтобы не больше $\frac{1}{4}$ проволоки накалилось докрасна. Далее оттягивают разогретый конец капилляра с помощью пинцета или стеклянной трубочки, удаляя при этом и проволоку из капилляра. Затем обламывают оттянутый конец капилляра и для растворения окиси сурьмы вносят его в каплю 10% соляной кислоты, помещенную на предметное стекло. Кислоту, вошедшую в капилляр, с растворившейся в ней сурьмой, выдувают на чистое предметное стекло и добавляют 1—2 капли антипиринового реактива (стр. 16).

В присутствии сурьмы образуется золотистожелтая муть, которая при перемешивании капли путем покачивания стекла собирается в творожистые комочки, плавающие на поверхности жидкости. При положительной качественной реакции на сурьму следует произвести количественное ее определение.

Если качественная реакция на сурьму с одной проволокой отрицательная, подвергают возгонке налет со второй проволоки; если и в данном случае будет получена отрицательная реакция, считают, что сурьма не обнаружена.

Количественное определение сурьмы

П р и н ц и п м е т о д а. Метод основан на колориметрировании окрашенного в желтый цвет комплексного соединения, образуемого сурьмой с пиридином в присутствии иодистого калия.

Р е а к т и в ы. 1. Соляная кислота концентрированная (удельный вес 1,19).

2. Медная спираль, которая изготавливается из медной проволоки диаметром около 1 мм и длиной в 1 м. Можно использовать медную проволоку для проводов. Одной и той же спиралью можно пользоваться неограниченно долгое время.

3. 1% раствор азотнокислого аммония.
4. Перекись натрия.
5. Серная кислота концентрированная (удельный вес 1,84).
6. Натрий сернистоокислый (или сульфит натрия), 2% свежеприготовленный раствор.
7. Калий иодистый, 20% свежеприготовленный.
8. Пиридин, 10% водный раствор.
9. Разбавленная серная кислота (1 : 3).
10. Стандартный раствор сурьмы. 0,01 г металлической сурьмы помещают в бюксу, добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты и растворяют при нагревании на асбестовой сетке, накрыв бюксу часовым стеклом. Раствор после охлаждения переносят в мерную колбу на 500 мл, прибавляют 200—300 мл дистиллированной воды и 45 мл серной кислоты удельного веса 1,84, осторожно перемешивают, охлаждают до комнатной температуры, добавляют дистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают. Стандартный раствор сурьмы можно также готовить путем растворения 0,0276 г рвотного камня в 500 мл 10% серной кислоты. 1 мл стандартного раствора содержит 0,02 мг сурьмы.

а) Подготовка вещества для анализа проводится так же, как указано на стр. 20 в пп. «а» и «б».

б) Выделение сурьмы на медную спираль. 50 мл испытуемого раствора, полученного после минерализации органического вещества, переносят в стакан объемом 100 мл, добавляют 7 г хлористого калия, 0,2 г SnCl_2 , закрывают часовым стеклом и нагревают на асбестовой сетке до кипения. В это время готовят медную спираль следующим способом: медную спираль опускают в стакан с крепкой азотной кислотой и, как только медь начнет растворяться в азотной кислоте, извлекают спираль с помощью стеклянного крючка и тут же промывают, последовательно погружая в три стакана, наполненные водой. После извлечения спирали из воды, ее немедленно погружают в нагретый до кипения исследуемый раствор и слабо кипятят в течение 2 часов. По мере выкипания жидкости в стакан добавляют горячую дистиллированную воду до первоначального объема.

По окончании кипячения медную спираль вынимают из раствора с помощью стеклянного крючка и быстро промывают, опуская ее последовательно в два стакана

с дистиллированной водой. Промытую спираль помещают в стаканчик (диаметр которого немного больше диаметра спирали) и немедленно добавляют такое количество воды, чтобы спираль была покрыта ею. Далее добавляют осторожно небольшими порциями отвешенные к этому времени 0,5 г перекиси натрия, закрывают стакан часовым стеклом, дают стоять 5—10 минут, после чего переносят на асбестовую сетку и нагревают до кипения. При этом растворяется сурьма и небольшое количество меди, а медная спираль покрывается окисью меди.

Раствор из стаканчика количественно переносят в плоскодонную колбу; стаканчик и спираль промывают 2—3 раза небольшим количеством дистиллированной воды, присоединяя промывные воды к жидкости, находящейся в плоскодонной колбе.

Спираль, покрытую окисью меди, переносят в стакан с 5% раствором соляной кислоты для проверки полного растворения сурьмы. Если после растворения окиси меди (через 5—10 минут) на медной спирали окажутся темные пятна сурьмы, то обработку перекисью натрия необходимо повторить, беря для этого еще 0,5 г перекиси натрия.

в) Отделение сурьмы от меди. В щелочной раствор, содержащий сурьму, пропускают быстрый ток сероводорода до полного осаждения сульфида меди (около 30 минут).

Далее для полного коагулирования сульфида меди колбу помещают в нагретую до кипения водяную баню и оставляют ее в последней в течение 1 часа 30 минут, поддерживая температуру бани близкой к кипению, после чего раствор фильтруют через беззольный фильтр, собирая фильтрат в химический стаканчик объемом около 100 мл. Колбу и осадок на фильтре два раза промывают небольшим количеством 1% раствора азотнокислого аммония. Фильтрат осторожно нейтрализуют крепкой H_2SO_4 , прибавляют избыток крепкой H_2SO_4 в количестве 2 мл и выпаривают на песчаной бане до появления густых белых паров SO_3 ; перед концом выпаривания добавляют несколько капель азотной кислоты. По охлаждении к содержимому стакана осторожно добавляют 5 мл дистиллированной воды и снова выпаривают до паров SO_3 . Последнюю операцию повторяют. Содержимое стакана охлаждают, добавляют 6 мл воды, 7 мл H_2SO_4 1 : 3 и нагревают до кипения. Охлаждают содержимое стакана,

переносят в мерный цилиндр объемом на 25 мл, стаканчик промывают два раза 8 мл H_2SO_4 1:3, переносят промывную жидкость в цилиндр и доводят до метки той же кислотой, хорошо перемешивают раствор и отфильтровывают серу, собирая фильтрат в сухую колбочку.

г) Колориметрирование. Для колориметрирования сурьмы берут две пробирки одинакового объема, лучше с делениями на 15 и 20 мл. В одну из них наливают в указанном ниже порядке: 2,5 мл раствора иодистого калия (реактив 7); 1 мл водного раствора пиридина (реактив 8); 0,3 мл раствора сернистокислового натрия (реактив 6) и H_2SO_4 1:3 до 15 мл. Затем содержимое пробирки хорошо перемешивают и вносят 5 мл испытуемого раствора. После этого содержимое пробирки снова перемешивают стеклянной палочкой. Капельку раствора переносят на белую пластинку или в белую фарфоровую чашечку и добавляют каплю 1% раствора крахмала. В случае, если реакция на элементарный иод положительная (посинение раствора), в колориметрическую пробирку добавляют 0,2 мл раствора сернистокислового натрия. Затем перемешивают раствор и дают стоять 15—20 минут.

В другую пробирку наливают те же реактивы и в том же порядке, как и в первую пробирку, но вместо испытуемого раствора добавляют из бюретки стандартный раствор сурьмы (реактив 10) до тех пор, пока окраска раствора будет одинаковая с желтой окраской раствора в первой пробирке. Окончательное уравнение объемов в обеих пробирках производят серной кислотой 1:3.

Количество сурьмы вычисляют по формуле:

$$X = \frac{a \times 25 \times 100 \times 1\,000}{b \times 50 \times v},$$

где: X — количество сурьмы в миллиграммах на 1 кг (1 л) продукта; a — количество сурьмы в стандартном растворе в миллиграммах, взятом при колориметрировании; b — количество миллилитров исследуемого сернистокислового раствора, взятого для колориметрирования; v — навеска исследуемого образца.

ЛИТЕРАТУРА

- Вершинин Н. В., Фармакология, М., 1952.
Кравков Н. П., Основы фармакологии, Л.—М., 1933.
Крылова М. И., Информационно-методические материалы, М., 1948, стр. 8.

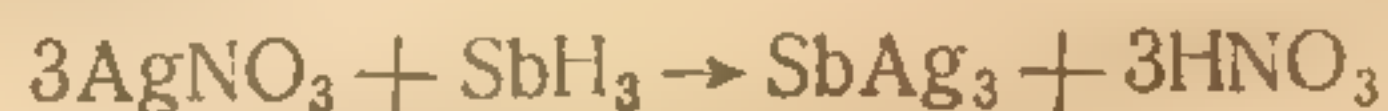
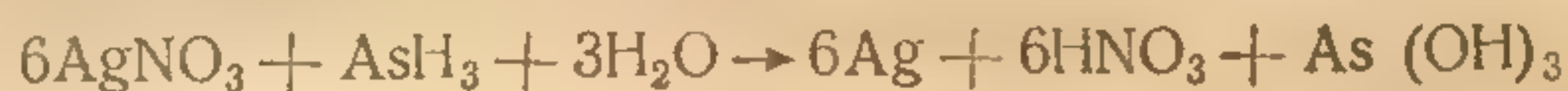
Лазарев Н. В., Химически вредные вещества в промышленности.
М.—Л., 1951, ч. II.

Степанов А. В., Судебная химия, М., 1951.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА И СУРЬМЫ ПРИ ИХ СОВМЕСТИМ ПРИСУТСТВИИ

В случае наличия в объекте исследования сурьмы в количестве, превышающем 0,1 мг, определить мышьяк с бромно-ртутной полоской невозможно без предварительного отделения сурьмы, так как последняя, восстанавливаясь в условиях проведения реакции до сурьмянистого водорода, дает с бромно-ртутной полоской окрашивание.

Принцип метода. При пропускании мышьяковистого и сурьмянистого водорода в слабый раствор азотнокислого серебра образуется черный осадок, состоящий из сурьмянистого и металлического серебра. Мышьяковистый водород при этом окисляется до мышьяковистой кислоты, которая остается в растворе.



Затем отделяют осадок и определяют в нем сурьму; в растворе определяют мышьяк.

Реактивы и приборы. 1. Азотнокислое серебро 0,01 н. (приблизительно).

2. Антипириновый реактив (приготовление см. на стр. 16).

3. Кислоты: азотная концентрированная, виннокаменная 1 : 10, серная концентрированная, серная 1 : 4, серная 1 : 3, соляная концентрированная, фосфорномолибденовая 5% раствор.

4. Пемза (кусочки пемзы смачивают раствором сернокислой меди, высушивают и прокалывают в тигле).

5. Пергидрол.

6. Фильтровальная бумага, пропитанная 5% раствором фосфорномолибденовой кислоты и высушенная.

7. Цинк металлический.

8. Прибор состоит из конической колбочки А объемом около 50 мл, закрытой резиновой пробкой с двумя отверстиями (рис. 5). Через одно отверстие проходит делительная воронка объемом около 25 мл, отводная трубка

которой лишь на несколько миллиметров не доходит до дна колбы. Через второе отверстие резиновой пробки проходит отводная стеклянная трубка, оканчивающаяся под пробкой (трубка *Б*), содержащая рыхлый комочек ваты, слой пемзы (реактив 4) и снова рыхлый комочек ваты. Свободный конец трубки *Б* соединяется с поглотителем.

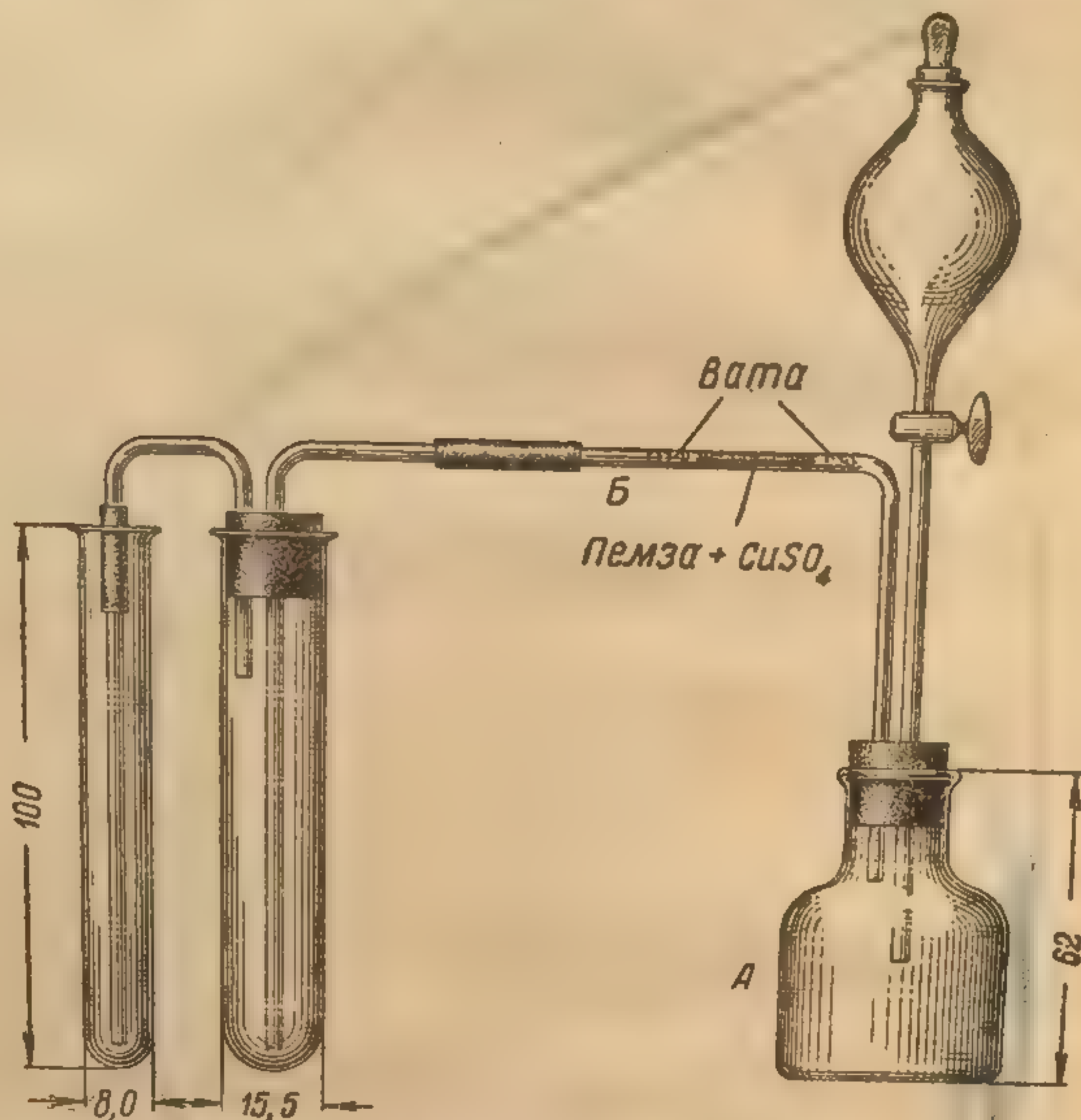


Рис. 5. Схема прибора для разделения мышьяка и сурьмы.

которым может быть обыкновенная пробирка, закрытая пробкой с двумя отверстиями. Через одно отверстие проходит согнутая под прямым углом стеклянная трубка, доходящая почти до дна пробирки, через второе отверстие — газоотводная трубка, оканчивающаяся под пробкой. Наружный конец короткой трубки пробирки-поглотителя соединяется с наружным концом длинной трубки второй такой же пробирки-поглотителя.

Отделение мышьяка от сурьмы. В колбу *А* помещают 10 г металлического цинка и добавляют серную кислоту (1:4) в таком количестве, чтобы был по-

крыт весь цинк. Выделяющийся водород пропускают в 10—15 мл азотнокислого серебра (приблизительно 0,01 н.), налитого в две пробирки-поглотители. При этом из колбы А вытесняется воздух, и, наряду с этим, происходит проверка реактивов на отсутствие искомых элементов. Через 10—15 минут в колбу А вводят испытуемый раствор, полученный после минерализации органического вещества и восстановления пентавалентного мышьяка в трехвалентный, как это указано на стр. 22. Смесь газов — водород, мышьяковистый и сурьмянистый водород — проходит через трубку Б, содержащую рыхлый комочек ваты, слой пемзы (реактив 4) и снова рыхлый комочек ваты. Назначение ваты состоит в том, чтобы предупредить возможность увлечения током газа пылинками пемзы. Смесь газов поступает в пробирки-поглотители, содержащие раствор азотнокислого серебра. Повышение температуры в колбе А нежелательно, и, если это имеет место, колбу А помещают в воду со льдом.

При наличии в исследуемом растворе мышьяка и сурьмы раствор азотнокислого серебра темнеет. При этом выделяется в осадок серебро и сурьмянистое серебро; мышьяк остается в растворе. Осадок отделяют центрифугированием, промывают водой, собирая раствор и промывные воды в колбу Кьельдаля на 100 мл (раствор 1).

Промытый осадок обрабатывают 1—2 мл виннокаменной кислоты при нагревании. Нерастворившееся серебро отделяют от раствора центрифугированием, собирая раствор в чистый цилиндр. Осадок промывают водой, присоединяя промывные воды к раствору в цилиндре. Раствор доводят водой до определенного объема, хорошо перемешивают, записывают количество миллилитров полученного раствора и проводят качественное и количественное определение сурьмы (раствор 2).

Качественное определение сурьмы. Из раствора 2, собранного в цилиндр, берут несколько капель и смешивают с равным количеством капель концентрированной соляной кислоты (раствор 3). С полученным раствором 3 проводят следующие качественные реакции:

1. Реакция с фосфорномолибденовой кислотой. На фильтровальную бумагу, пропитанную фосфорномолибденовой кислотой (см. реактивы на стр. 29), помещают кап-

лю солянокислого раствора и держат бумагу над парами воды. При наличии сурьмы через несколько минут появляется синее окрашивание.

2. Реакция с антипириновым реактивом. Каплю солянокислого раствора 3 помещают на предметное стекло и добавляют каплю антипиринового реактива (стр. 16). При наличии сурьмы образуется желтая муть, которая при перемешивании капли (путем покачивания стекла) собирается в золотистожелтые творожистые комочки, плавающие на поверхности жидкости, при микроскопическом исследовании представляющие аморфные частицы.

При положительной качественной реакции на сурьму проводят количественное определение ее.

Количественное определение сурьмы.
а) Минерализация виннокислого раствора сурьмы. Определенное количество виннокислого раствора сурьмы из цилиндра (раствор 2, стр. 31) переносят в стаканчик объемом 50 мл, добавляют 5 мл серной концентрированной кислоты и нагревают на песчаной бане. При первом появлении буровой окраски (разрушение виннокаменной кислоты) добавляют несколько капель азотной концентрированной кислоты и пергидрола. Жидкость просветляется; продолжают кипятить, добавляя пергидрол по каплям при появлении буровой окраски. Выпаривают до паров серной кислоты и кипятят 10 минут. Если в течение этого времени раствор остается бесцветным, считают минерализацию органического вещества законченной. Если же начинается потемнение раствора (обугливание органического вещества), то продолжают минерализацию дальше, как указано выше.

После полной минерализации органического вещества (отсутствие потемнения раствора при 10-минутном кипячении, считая с появления густых белых паров серной кислоты) охлаждают раствор, осторожно добавляют 10 мл дистиллированной воды и упаривают до появления паров серной кислоты. После охлаждения раствор из стаканчика переводят в мерный цилиндр на 25 мл, стаканчик промывают 15 мл воды, которую присоединяют к раствору в цилиндре, перемешивают раствор и охлаждают. Далее содержимое цилиндра доводят до метки серной кислотой, разведенной 1:3, хорошо перемешивают и определяют в нем сурьму колориметрическим методом.

6) Колориметрирование проводят, как это указано на стр. 28.

Количественное определение мышьяка. К раствору 1 в колбе Кьельдаля добавляют 10 мл серной концентрированной кислоты и нагревают раствор до паров серной кислоты. Затем раствор охлаждают, добавляют 10 мл дистиллированной воды и снова упаривают до паров серной кислоты. Далее проводят восстановление пентавалентного мышьяка в трехвалентный, выделение мышьяка и колориметрирование, как указано на стр. 22.

ЛИТЕРАТУРА

Архангелов М. Н., Санитарно-гигиенические исследования, Медгиз, 1950.

СВИНЕЦ, МЕДЬ И ЦИНК

Острые пищевые отравления медью и цинком встречаются сравнительно редко.

Острые пищевые отравления свинцом в практике не встречаются. Для наступления тяжелых явлений общего отравления при приеме свинцовых солей внутрь требуются большие их количества (например, свинцового сахара 25—50 г, Н. П. Кравков). В то же время наблюдались случаи хронического пищевого отравления свинцом, вызываемого более или менее длительным употреблением пищевых продуктов, приготовлявшихся или хранившихся в посуде, содержащей свинец.

Случаи острого пищевого отравления медью и цинком возникают иногда при употреблении более или менее кислой пищи, приготовлявшейся и хранившейся в нечуженой или потерявшей полуду медной посуде, а также в оцинкованной посуде. Пища, содержащая свыше 0,06 г меди, начинает уже вызывать тошноту, рвоту (Н. П. Кравков).

Определение свинца, меди и цинка

Отделение свинца, меди и цинка от других элементов и их разделение. Отделение свинца, меди и цинка от других элементов основано на осаждении названных элементов в виде сульфидов

и последующего разделения их с помощью характерных для каждого элемента реакций.

Реактивы: 1) аммиак 25%; 2) аммиак 10%; 3) железо сернистое; 4) кислоты: азотная концентрированная, азотная 1 : 1, серная концентрированная, соляная 10%, соляная 1%, уксусная концентрированная; 5) натр едкий 10%; 6) натрий уксуснокислый, насыщенный раствор, подкисленный уксусной кислотой до слабокислой реакции по лакмусу; 7) пергидрол; 8) спирт 96°.

Подготовка исследуемого вещества. Подготовка исследуемого вещества производится различно, в зависимости от характера пищевого продукта.

а) Кислоты пищевые и поваренная соль. Навески исследуемых веществ: 5 г виннокаменной, 5 г лимонной, 5 мл уксусной концентрированной, 10 мл молочной кислоты, 5 г соли переносят в коническую колбу объемом около 100 мл.

Затем твердое вещество растворяют в 25 мл 1% соляной кислоты, а жидкое — разбавляют до 20 мл дистиллированной водой и добавляют 2 мл 10% соляной кислоты; в том и другом случае пропускают ток сероводорода, как указано на стр. 36.

б) Желатина. 10 г желатины помещают в колбу объемом около 500 мл, добавляют дистиллированную воду в таком количестве, которое было бы достаточно для набухания желатины (50—75 мл), и оставляют на 2—3 часа (лучше на ночь), часто взбалтывая. К набухшей желатине добавляют 25 мл концентрированной соляной кислоты и после перемешивания ставят в кипящую водяную баню на 2 часа. Затем содержимое колбы охлаждают, добавляют аммиак (25%) до щелочной реакции и пропускают ток сероводорода в течение часа. Далее колбу с содержимым помещают в воду, нагретую до кипения, для коагуляции осадка. После того как осадок соберется на дне колбы в комочки и жидкость над осадком делается прозрачной, осадок отделяют центрифугированием, применяя для этого центрифужные пробирки объемом около 70 мл.

Осадок обрабатывают азотной кислотой (1 : 1) при нагревании, погружая центрифужные пробирки в горячую воду, и нерастворившийся осадок (органическое вещество желатины) отделяют центрифугированием, собирая раствор в небольшую фарфоровую чашку. Осадок про-

мывают 2—3 раза новой порцией раствора азотной кислоты, собирая промывную жидкость в ту же чашку.

Далее содержимое фарфоровой чашки выпаривают досуха, добавляют 20 мл 10% раствора соляной кислоты и снова выпаривают досуха.

Последнюю операцию повторяют два раза для удаления азотной кислоты.

Остаток хлоридов растворяют в 2 мл 10% соляной кислоты, переводят раствор с помощью 20 мл дистиллированной воды в плоскодонную колбу объемом около 100 мл и пропускают ток сероводорода, как указано на стр. 36.

в) Все прочие пищевые продукты подвергают минерализации путем огневого озоления. Для этого берут навеску, исходя из содержания сухого вещества в исследуемом продукте, в количестве около 10 г, причем пищевой продукт, содержащий относительно небольшое количество воды (хлеб, мука и т. п.), помещают в небольшую фарфоровую чашку (диаметром около 7 см), высушивают на песчаной или воздушной бане, а затем осторожно обугливают и озоляют на слабом огне или в муфеле, допуская лишь слабокрасное накаливание стенок муфеля.

Навеску жидкого вещества (вино, напитки и т. п.) предварительно выпаривают досуха в небольшой фарфоровой чашке (диаметром около 7 см) на водяной бане по частям и затем проводят озоление, как указано выше.

Навеску жира помещают в фарфоровую чашку, погружают в жир свернутый из беззольной бумаги фитиль, который затем зажигают.

Сгорание жира регулируют так, чтобы содержимое фарфоровой чашечки сгорало спокойно. Полученный после сжигания остаток доозоляют, как указано выше.

К золе, полученной одним из указанных выше способов, добавляют 5 мл соляной кислоты (1:1) и каплю пергидрола и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток обрабатывают 2 мл 10% соляной кислоты, добавляют 3 мл воды и фильтруют через предварительно смоченный фильтр в колбу объемом около 100 мл; фарфоровую чашечку и фильтр промывают 15 мл дистиллированной воды, собирая промывные воды в ту же колбу. В полученный раствор пропускают ток сероводорода, как будет указано ниже.

Техника выделения и разделения свинца и меди. В солянокислый раствор исследуемого образца, подготовленного, как указано в пп. «а», «б», «в» на стр. 34, пропускают ток сероводорода в течение 40—60 минут. При этом в осадок выпадают сульфиды свинца, олова, меди и др., тогда как металлы первой, второй и третьей групп остаются в растворе.

Сероводород пропускают через узко оттянутую трубку, доходящую до дна колбы. Выпавший осадок сульфидов и серы отделяют центрифугированием в пробирке емкостью около 10 мл, собирая жидкость в небольшую фарфоровую чашечку (раствор А, в котором может быть цинк).

Осадок сульфидов промывают 1—2 раза 1% раствором соляной кислоты, насыщенным сероводородом, присоединяя промывную жидкость к раствору А.

К промытому осадку сульфидов добавляют 5 капель 10% раствора едкого натра, нагревают в кипящей водяной бане 1—2 минуты, разбавляют 10 мл воды и центрифугируют.

Осадок промывают 10 мл воды, центрифугируют; жидкости выливают.

К осадку сульфидов меди и свинца добавляют 5—10 капель смеси крепкой серной и азотной кислот, взятых в равных количествах, осторожно нагревают на небольшом пламени горелки, периодически внося нижнюю часть пробирки в пламя горелки.

Обработку осадка заканчивают после полного удаления паров азотной кислоты и появления белых тяжелых паров серного ангидрида (SO_3).

После охлаждения в пробирку добавляют 0,5—1 мл дистиллированной воды и такое же количество спирта. Если после прибавления воды и спирта раствор остается прозрачным, то соли свинца считают необнаруженными. При появлении же в растворе мути или выпадении белого осадка (PbSO_4) производят следующие операции:

а) Осадок сернокислого свинца отделяют центрифугированием, собирая раствор в маленькую фарфоровую чашечку. Осадок промывают 2—3 раза небольшим количеством (около 10 мл) разведенного этилового спирта, присоединяя промывные воды к раствору в фарфоровой чашечке. Выпаривают раствор на водяной бане до небольшого объема, затем охлаждают и добавляют 25%

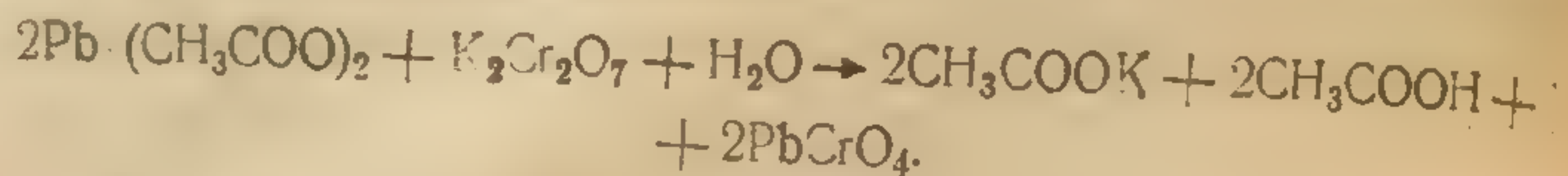
раствор аммиака до сильно щелочной реакции. Появление очень слабого голубого окрашивания указывает на наличие следов меди во взятой навеске (меньше 0,1 мг). В случае более интенсивного окрашивания добавляют 1—2 мл дистиллированной воды и проводят количественное определение меди. Если раствор мутный от имеющегося в нем гидрата окиси железа, то в этом случае добавляют приблизительно такое же количество 10% аммиака, какое имеет весь раствор. Далее отделяют осадок центрифугированием, сливая раствор в мерный цилиндр объемом в 10 мл. Осадок в пробирке промывают 1—2 раза небольшим количеством дистиллированной воды, содержащей небольшое количество аммиака (до 1%), присоединяя промывную жидкость к раствору в мерном цилиндре; содержимое цилиндра путем добавления дистиллированной воды доводят до определенного объема и сохраняют для количественного определения меди (раствор В).

б) К осадку сернокислого свинца, оставшемуся в центрифужной пробирке, добавляют 1 мл насыщенного раствора уксуснокислого натрия, предварительно слабо подкисленного уксусной кислотой (см. реактивы), нагревают в кипящей водяной бане 5—10 минут, добавляют 1 мл дистиллированной воды, фильтруют через маленький фильтр, смоченный предварительно дистиллированной водой, собирая фильтрат в мерный цилиндр объемом 10 мл. Пробирку и фильтр промывают несколько раз небольшими порциями дистиллированной воды, собирая промывные воды в тот же цилиндр. К раствору в цилиндре добавляют дистиллированную воду до 10 мл и хорошо перемешивают. 5 мл раствора из цилиндра переносят в центрифужную пробирку, добавляют 3 капли двухромовокислого калия (5%) и хорошо перемешивают. Если раствор остается прозрачным в течение 10 минут, считают свинец необнаруженным. При наличии в растворе свинца появляется желтая муть ($PbCrO_4$). В последнем случае проводят количественное определение свинца в растворе, оставшемся в цилиндре (раствор Г).

Количественное определение свинца

П р и н ц и п м е т о д а. Метод основан на нефелометрическом определении свинца, образующего при взаимо-

действии с двухромовокислым калием в слабом уксусно-кислом растворе желтую муть.



Р е а к т и в ы. 1. Азотнокислый свинец, стандартный раствор: 0,16 г азотнокислого свинца $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и переводят в мерную колбу на 100 мл; добавляют 1 каплю концентрированной азотной кислоты, перемешивают и добавляют дистиллированную воду до метки. 1 мл раствора равен 1 мг свинца. 2 мл приготовленного раствора переносят в другую мерную колбу объемом 100 мл и доводят водой до метки. 1 мл этого раствора равен 0,02 мг свинца. Последний раствор готовят перед каждым определением.

2. Натрий уксуснокислый, насыщенный раствор, слабо подкисленный концентрированной уксусной кислотой.

Х о д р а б о т ы. Для количественного определения свинца 1 мл раствора Г из цилиндра переносят в плоскодонную пробирку с делениями на 10 мл. В три другие такие же пробирки вносят стандартный раствор свинца в количестве 0,01; 0,015 и 0,02 мг. Затем только в пробирки со стандартным раствором добавляют по 0,1 мл насыщенного уксуснокислого натрия, слабо подкисленного уксусной кислотой (см. реактивы). Далее во все 4 пробирки добавляют дистиллированную воду до 10 мл, перемешивают и добавляют по 3 капли двухромовокислого калия (5%), снова хорошо перемешивают и через 10—15 минут образовавшуюся муть в пробирке с испытуемым раствором сравнивают со стандартными растворами.

Если для определения свинца берут не 1 мл испытуемого раствора, а меньше или больше, то в пробирки со стандартными растворами свинца добавляют столько уксуснокислого натрия, сколько его содержится во взятом для определения количестве испытуемого раствора. Как в испытуемом, так и в стандартных растворах содержание уксуснокислого натрия должно быть одинаковым. Несоблюдение этих условий может привести к неправильным результатам.

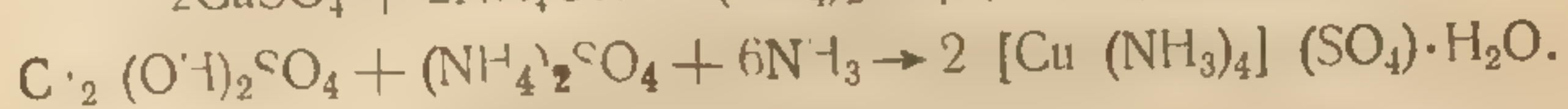
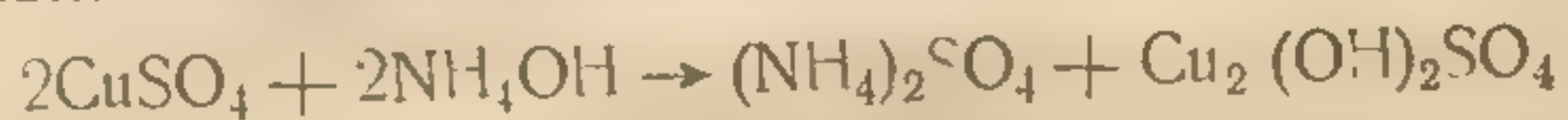
П р и м е р н ы й р а с ч е т. Мутность испытуемого раствора соответствует мутности стандартного раствора, содержащего 0,01 мг свинца. Для количественного опре-

деления свинца было взято 2 мл из 10 мл всего испытуемого раствора, полученного из 15 г навески образца. Следовательно, в 1 кг пищевого продукта содержится:

$$\frac{0.01 \times 10 \times 1000}{2 \times 15} = \frac{10}{3} = 3,3 \text{ мг свинца.}$$

Количественное определение меди

П р и н ц и п м е т о д а. Метод основан на колориметрическом определении окрашенных в синий цвет медно-аммиачных комплексных соединений.



Р е а к т и в ы. 1. Аммиак 10%.

2. Сернокислая медь, стандартный раствор. 0,9821 г перекристаллизованной сернокислой меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и переводят в мерную колбу объемом 250 мл, добавляют 10 мл серной кислоты 10% и дистиллированную воду до метки колбы (1 мл такого раствора равен 1 мг меди).

3. Серная кислота 10%.

Х о д р а б о т ы. Часть раствора В (стр. 37) или весь раствор, судя по качественной реакции, переносят в пробирку для колориметрирования с делениями на 5—10 и 15 мл (или в обыкновенную пробирку). В три другие пробирки, одинаковые с первой, наливают стандартный раствор меди, содержащий 0,1, 0,3 и 0,5 мг меди. Далее во все 4 пробирки добавляют по 2 мл аммиака (25%) и дистиллированную воду, доводя объем содержимого каждой пробирки до 10 мл, и хорошо перемешивают. Интенсивность окрашивания испытуемого раствора сравнивают с окраской стандартных растворов.

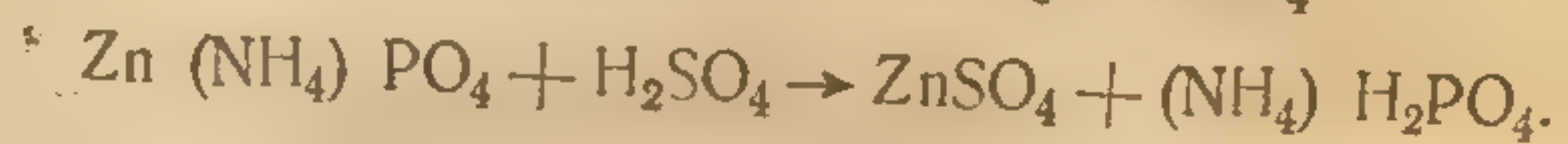
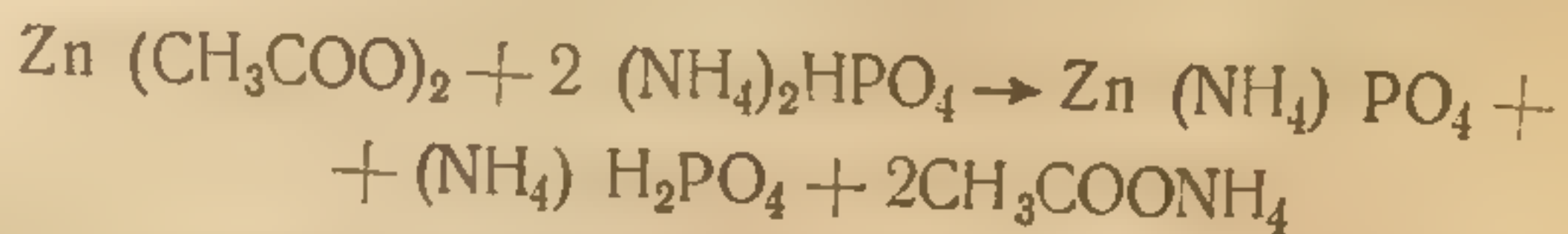
П р и м е р н ы й р а с ч е т. Если окраска испытуемого раствора интенсивнее окраски стандартного раствора, содержащего 0,1 мг меди, и слабее окраски стандартного раствора с содержанием 0,3 мг меди, считают, что в испытуемом растворе количество меди равно 0,2 мг.

$$\frac{0,2 \times b \times 1000}{a \times v} = \text{мг меди в 1 кг продукта}$$

где: a — количество исследуемого раствора, взятого для колориметрирования; b — общее количество раствора, исследуемого на медь, и v — навеска пищевого продукта.

Количественное определение цинка

Принцип метода. Метод основан на выделении цинка из слабо уксуснокислого раствора в виде фосфорноаммонийноцинковой соли и объемном окончании определения.



- Реактивы. 1. Аммиак, 25% раствор.
2. Аммиак, 10% раствор.
3. Аммоний фосфорнокислый, двузамещенный 10% раствор.
4. Аммоний сернокислый в кристаллах.
5. Железо сернистое.
6. Кислоты: серная 0,1 н. раствор, соляная 10% раствор, уксусная концентрированная, уксусная 10% раствор, хлористый кальций 10% раствор.
7. Магнезиальная смесь: раствор, состоящий из 55 г хлористого магния и 70 г хлористого аммония в 250 мл аммиака и 750 мл дистиллированной воды.
8. Метилоранж, 0,02% раствор.
9. Перекись водорода.
10. Натр едкий, 0,1 н. раствор.
11. Родановая ртуть (30 г сулемы и 33 г роданистого аммония растворяют при комнатной температуре в 30 мл дистиллированной воды).
12. Фенолрот 0,02% раствор или синяя лакмусовая бумага.

Отделение цинка от других элементов. К раствору А, собранному в фарфоровую чашку (стр. 36), добавляют 2—3 капли пергидрола и выпаривают на водяной бане досуха. Остаток растворяют в небольшом количестве 10% соляной кислоты (5—10 мл) и, если раствор мутный (от выделившейся серы), фильтруют, собирая фильтрат в мерную колбу объемом на 100 мл. Фильтр промывают небольшим количеством дистиллированной воды (15—20 мл), присоединяя промывные воды к раствору, находящемуся в мерной колбе. К раствору добавляют 5—7 мл 25% раствора аммиака и 5—10 капель перекиси водорода и нагревают содержимое колбы на кипящей водяной бане 5—10 минут.

Затем дают осадку осесть и жидкость испытывают на присутствие растворимых фосфатов следующим способом: каплю прозрачной жидкости переносят на часовое стекло и смешивают с каплей магниальной смеси. В присутствии фосфатов появляется белая муть. Если реакция на фосфаты отрицательная, в колбу добавляют избыток 10% раствора фосфорнокислого аммония. Наличие избытка фосфорнокислого аммония устанавливают путем смешения капли испытуемого раствора с каплей магниальной смеси (белая муть).

В образцах, богатых фосфатами, жидкость над осадком иногда бывает окрашена в желтый цвет; в этом случае добавляют 10% раствор хлористого кальция до обесцвечивания жидкости, а затем добавляют фосфорнокислый аммоний до небольшого избытка. Убедившись, что в растворе имеется избыток фосфатов, содержимое колбы охлаждают и, приливая дистиллированную воду, доводят объем жидкости до метки. Содержимое колбы хорошо перемешивают и дают осадку осесть.

В осадок выпадают металлы второй и третьей группы, за исключением цинка, который остается в растворе в виде комплексного соединения¹.

Прозрачную жидкость отфильтровывают в тот же день следующим способом: жидкость отсасывают пипеткой, снабженной на верхнем конце каучуковой трубкой с зажимом, и переносят на сухой фильтр, собирая фильтрат в сухую колбу (раствор Б).

Часть раствора Б (20—25 мл) переносят в плоскодонную колбу и подкисляют концентрированной уксусной кислотой; образовавшийся осадок растворяют путем добавления небольшого избытка уксусной кислоты (количество уксусной кислоты в растворе не должно превышать 4%) и пропускают быстрый ток сероводорода. При наличии в растворе цинка раствор мутится через 2—3 минуты.

Если через 15—20 минут от начала пропускания тока сероводорода жидкость остается прозрачной, считают, что цинка в исследуемом растворе нет.

При наличии осадка последний отделяют центрифугированием в маленькой центрифужной пробирке объ-

¹ При наличии никеля и кобальта в исследуемом образце, которые обычно в пищевых продуктах отсутствуют, определение цинка проводят по методу, описанному в ГОСТ 5370-50.

емом около 20 мл, растворяют в 2—3 каплях 10% соляной кислоты, добавляют несколько капель дистиллированной воды и фильтруют. С полученным раствором проводят микрореакцию на цинк.

М и к р о р е а к ц и я. Каплю прозрачного раствора переносят на предметное стекло и осторожно выпаривают на небольшом пламени горелки досуха. Добавляют каплю разведенной уксусной кислоты (2 капли концентрированной уксусной кислоты в 2 мл дистиллированной воды) и смешивают с осадком на стекле. Далее добавляют каплю раствора родановой ртути (перемешивать нельзя). Почти моментально образуется осадок $ZnHg(CNS)_4$, который при микроскопическом исследовании представляет собой белые перистые кристаллы и разветвленные перистые группы кристаллов.

Если качественная реакция на цинк положительная, определяют цинк количественно.

О п р е д е л е н и е ц и н к а. Ход работы. 25—50 мл раствора Б (стр. 41), в зависимости от содержания цинка, о котором судят на основании качественной реакции, помещают в плоскодонную колбу на 200 мл, добавляют 10 капель раствора фенолрота и приливают 10% уксусную кислоту до ясно желтого окрашивания жидкости, при этом рН раствора будет около 6,8. Вместо фенолрота можно пользоваться лакмусовой бумагой, доводя среду до слабокислой реакции. При этом начинает выпадать осадок фосфорноаммонийноцинковой соли. Избытка уксусной кислоты следует избегать, так как фосфорноаммонийноцинковая соль растворима в избытке уксусной кислоты.

Далее содержимое колбы нагревают на кипящей водяной бане 15—20 минут, после чего добавляют по каплям от 3 до 10 мл 10% раствора двузамещенного фосфорнокислого аммония в зависимости от количества выделившегося осадка.

Содержимое колбы снова нагревают на кипящей водяной бане 15—20 минут (цвет раствора должен оставаться желтым); при этом хлопьевидный осадок фосфорноаммонийноцинковой соли переходит в кристаллический. Жидкости дают охладиться и фильтруют через беззольный фильтр. Колбу и осадок на фильтре промывают холодной дистиллированной водой, содержащей сернокислый аммоний (приблизительно 0,5 г в 100 мл воды) до отри-

пательной реакции на фосфорную кислоту в промывной воде.

Осадок на фильтре растворяют в точно отмеренном количестве 0,1 н. серной кислоты, приливая ее из бюретки, и раствор собирают в колбу, в которой производилось осаждение. Фильтр промывают холодным раствором сернокислого аммония до нейтральной реакции промывных вод, которые собирают в ту же колбу.

В другую плоскодонную колбу, одинаковую по объему с первой, наливают столько раствора сернокислого аммония, сколько имеется в испытуемой жидкости (контроль). В обе колбы добавляют по 3—5 капель метилоранжа и титруют испытуемую жидкость 0,1 н. раствором едкого натра до получения окраски, одинаковой с окраской жидкости в контрольной колбе.

Расчет ведут по уравнению:

$$X = \frac{(a - b) \times 100 \times 1000 \times 3,269}{v \times z},$$

где X — количество цинка в миллиграммах на 1 кг исследуемого образца; a — количество миллилитров 0,1 н. серной кислоты, взятой для растворения осадка; b — количество миллилитров 0,1 н. едкого натра, пошедшее на титрование; v — количество исследуемого раствора, взятого для количественного определения цинка; z — навеска; 3,269 — коэффициент пересчета.

ЛИТЕРАТУРА

Кравков Н. П., Основы фармакологии, Л.—М., 1927.
Светлов И. П. и Крылова М. И., Вопросы пищевой гигиены, М., 1936, 37.

ФТОРИСТЫЕ СОЛИ

Пищевые отравления фтористыми солями наблюдались вследствие небрежного обращения с ними в быту — употребление фтористого натрия и изготовленных из него инсектицидных препаратов вместо поваренной соли при домашнем изготовлении порошка для печенья или случайное смешивание с сухим молоком и т. д.

Согласно данным токсикологов и фармакологов, смертельная доза фтористого натрия равна 0,1—0,2 г на 1 кг веса животного. Для человека точно установленной смертельной дозы не имеется; полагают, что минимально она равна 3—4 г фтористого натрия (Н. И. Орлов).

Определение фтора

Р е а к т и в ы. 1. Ализаринсульфонат натрия (ализарин красный S). 0,5 г препарата растворяют в 1 л воды (бидестиллята) — запасной раствор. Для работы готовят 0,0125% раствор путем разбавления запасного раствора в 4 раза.

2. Кальций уксуснокислый. Вначале готовят углекислый кальций, свободный от фтора, с помощью следующих реактивов:

а) раствор углекислого аммония. Растворяют 110 г углекислого аммония в небольшом количестве воды, добавляют 55 мл аммиака удельного веса 0,880 и разбавляют до 600 мл;

б) 200 г хлористого кальция, химически чистого для анализа, растворяют в 600 мл теплой дистиллированной воды; вливают в этот раствор 20 мл углекислого аммония, нагревают смесь до кипения, дают осадку осесть в течение нескольких минут и фильтруют через пористую воронку с колбой для отсасывания (или через обычную воронку, содержащую небольшой комочек ваты); осадок, содержащий фтор, выбрасывают. Повторяют осаждение и отделение осадка 3 раза так, как это указано выше. Наконец, обрабатывают прозрачный фильтрат, не содержащий теперь фтора, оставшимся количеством углекислого аммония, смесь хорошо размешивают. Дают осадку осесть, фильтруют, промывают осадок горячей водой до отрицательной реакции на хлориды и сушат при 100°.

Из полученного углекислого кальция готовят раствор уксуснокислого кальция следующим способом.

10 г углекислого кальция переносят в колбу объемом около 500 мл, добавляют 12 мл ледяной уксусной кислоты, осторожно перемешивают и, чтобы началась реакция, осторожно добавляют небольшое количество воды (бидестиллята). Когда реакция прекратится, добавляют новую порцию воды и время от времени взбалтывают. Всего небольшими порциями добавляют около 150 мл воды (бидестиллята). Далее слабо кипятят до полного растворения углекислого кальция и проверяют реакцию на лакмус.

Если реакция раствора нейтральная или слабо щелочная, его переливают в мерную колбу на 200 мл, охлаждают и доводят водой до метки.

Если реакция раствора кислая, добавляют на кончике ножа углекислого кальция и жидкость снова кипятят, время от времени проверяя реакцию. Реакция раствора должна быть нейтральная или слабо щелочная на лакмус.

3. Натр едкий 0,05 н. (0,1 н. раствор разбавляют равным количеством воды).

4. Натр едкий, 10% раствор.

5. Натрий фтористый, стандартный раствор. 100—150 г продажного препарата переносят в химический стакан, добавляют около 200—250 мл дистиллированной воды, хорошо перемешивают и фильтруют в фарфоровую чашку. Затем раствор упаривают на водяной бане до образования на поверхности твердой корочки, которую снимают на фильтровальную бумагу, отжимают ее между листками, измельчают стеклянной палочкой и высушивают на воздухе.

0,2210 г сухой соли растворяют в 100 мл бидистиллята (1 мл = 1 мг фтора). Раствор хранят в пропарафинированной склянке (запасной раствор). Для работы 1 мл запасного раствора разбавляют до 100 мл (1 мл = 0,01 мг фтора).

6. Песок кремневый чистый, свободный от фтора. Чистый кремневый песок обливают в платиновой (или фарфоровой) чашке концентрированной серной кислотой и осторожно нагревают до исчезновения белых паров, после чего охлаждают и промывают водой (бидистиллятом) до нейтральной реакции.

7. Серебро сернокислое в кристаллах.

8. Серная кислота концентрированная. Продажную серную кислоту кипятят до густых белых паров.

9. Серная кислота 1 : 1. Концентрированную серную кислоту (реактив 8) разбавляют 1 : 1 бидистиллятом.

10. Соляная кислота, нормальный раствор.

11. HCl — Th-раствор. 16 мл 0,01 н. раствора азотно-кислого тория (см. реактив 12) и 37,5 мл нормальной соляной кислоты разбавляют до 1 л.

12. Торий азотнокислый $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 0,01 н. раствор. Содержание $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в препарате проверяют путем прокаливания (переводят в ThO_2). Если количество $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ составляет, например, 99,4%, то растворяют 1,3883 г препарата в 1 л (0,01 н. раствор) — запасной раствор. Для работы 100 мл 0,01 н. раствора разбавляют до 1 л (0,001 н. раствор).

13. Парафин или воск.

Подготовка вещества для анализа. Пищевые продукты плотной консистенции (картофель, свекла и т. п.) нарезают тонкими ломтиками, нанизывают на нитку и подвешивают в сушильном шкафу. Вначале подсушивают при температуре около 40° , затем при $90-100^{\circ}$ окончательно высушивают, размалывают в ступке и помещают в стеклянные банки с пробками. Продукты жидкой консистенции подготовки к анализу не требуют.

Минерализация органического вещества. 5—20 г сухого вещества¹, в зависимости от ожидаемого количества фтора, помещают в платиновую (или фарфоровую) чашку, добавляют воду (бидестиллят) до жидкой консистенции, 10 мл уксуснокислого кальция, хорошо перемешивают, добавляют NaOH 10% до нейтральной реакции на лакмус и выпаривают на водяной бане досуха. Затем чашку переносят на асбестовую сетку и нагревают до начала обугливания органического вещества. Помещают чашку в холодный муфель, оставляя дверцу открытой. Муфель следует нагревать медленно. По мере нагревания муфеля, еще задолго до появления слабого покраснения, содержимое чашки начинает обугливаться и сгорает. Как только появится заметное покраснение муфеля, его выключают. Обычно к этому времени почти весь уголь сгорает. Остаются несгоревшими лишь частицы угля на стенках чашки. Отделяют частицы угля от стенок чашки с помощью стеклянной, хорошо оплавленной палочки, перемешивают золу и снова ставят в муфель. Обычно озоление заканчивается через 2—3 часа. Зола белая или серовато-белая.

Качественное определение фтора

1. Часть полученной золы помещают в платиновый тигель. Затем берут часовое стекло и нижнюю поверхность его покрывают воском или парафином. Когда воск или парафин застынет, удаляют часть воска (парафина) на середине стекла путем написания цифры, буквы или нескольких букв с помощью скальпеля. Когда стекло будет таким способом подготовлено, содержимое тигля смачивают 2—3 каплями воды, добавляют 1 мл концентри-

¹ При исследовании продукта жидкой консистенции берут навеску, исходя из содержания в нем сухого вещества.

рованной серной кислоты и тигель быстро закрывают часовым стеклом, нижняя часть которого покрыта воском, как указано выше. На часовое стекло кладут кусочек льда, ставят тигель на асбестовую пластинку и осторожно нагревают 5—10 минут. После охлаждения удаляют слой воска со стекла и смотрят, имеется ли разъедание стекла в местах, которые были свободны от воска.

При наличии фтористых солей в исследуемом материале надпись на стекле очень хорошо видна.

2. Оставшуюся часть золы смешивают с кремневым песком (около 0,5 г), помещают в фарфоровый тигель, приливают небольшое количество концентрированной серной кислоты, закрывают часовым стеклом, на нижнюю поверхность которого наносят каплю дистиллированной воды. Если в исследуемом материале содержатся фтористые соли, то капля мутится вследствие выделения кремневой кислоты из образующегося летучего фтористого кремния.

Количественное определение фтора

Отделение фтора от мешающих элементов в виде кремне-фтористоводородной кислоты производят дистилляцией с паром.

Аппаратура. 1) Перегонная колба объемом 50 мл, 2) парообразователь — стеклянная круглодонная колба объемом около 500 мл и 3) небольшой холодильник.

Перегонная колба (рис. 6) закрывается резиновой пробкой с двумя отверстиями, через которые проходят: а) термометр на 150° и б) стеклянная трубка, изогнутая под прямым углом; термометр и трубка доходят почти до дна колбы. Наружный конец изогнутой трубки соединяется с парообразователем. Боковой отросток перегонной колбы по всей длине имеет вдавления, образующие внутри «елочку»; конец отростка соединяется с холодильником с помощью шлифованной пробки (можно пользоваться и резиновой пробкой). Парообразователь закрывают резиновой или корковой пробкой с двумя трубками; короткой — для отвода пара и длинной, доходящей до дна колбы и поднимающейся вверх приблизительно на 1 м (для уравнивания давления). Последняя трубка не должна быть узкой, чтобы не создать давления в колбе выше атмосферного. Пар получают из дистиллирован-

ной воды, к которой добавляют раствор едкого натра до щелочной реакции и несколько капилляров. Микробюретка на 1 мл с делениями на 0,01 мл.

Дистилляция. В перегонную колбу помещают длинную стеклянную трубку, имеющую вверху расширение в виде воронки. Нижний конец трубки должен находиться

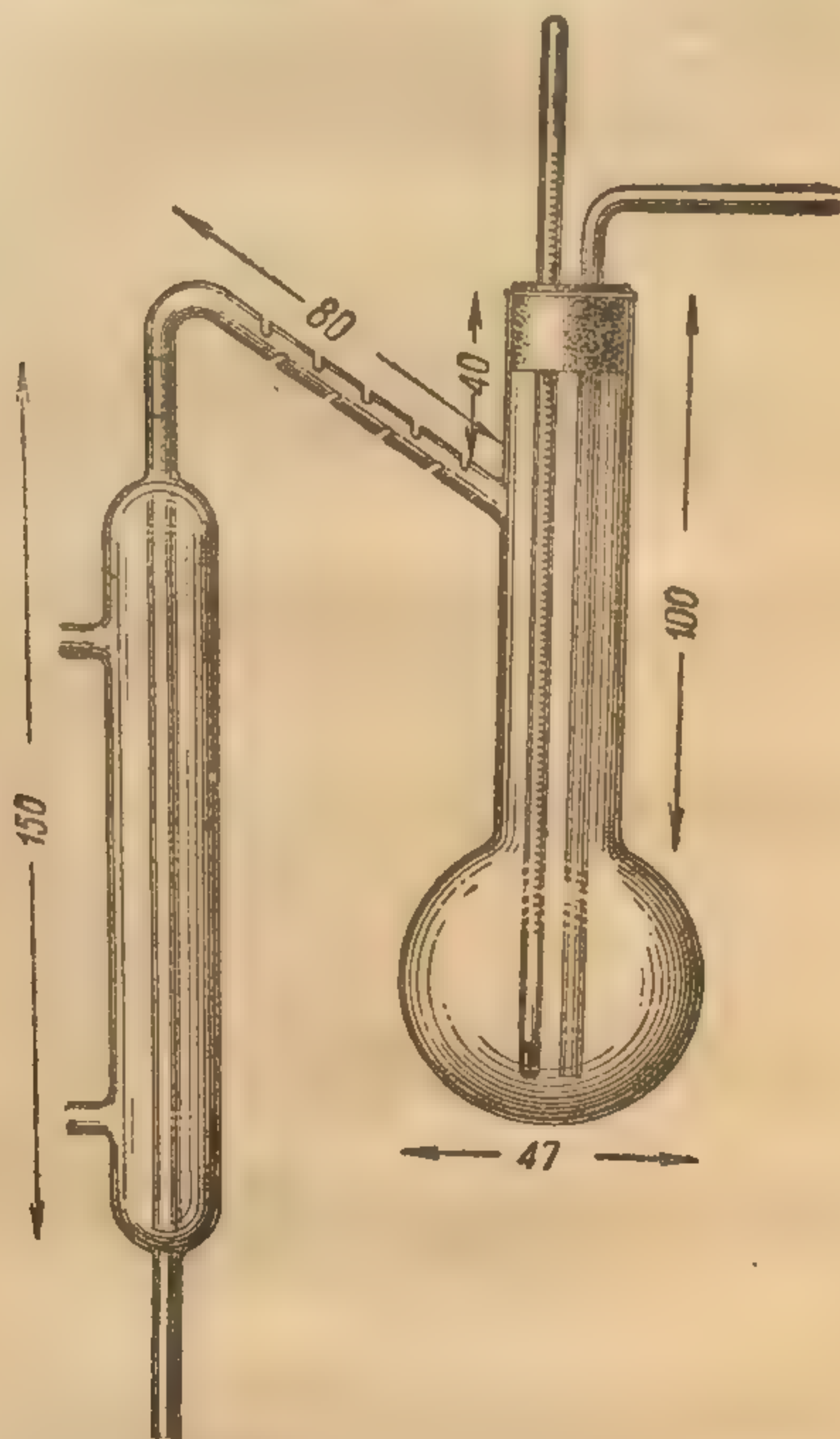


Рис. 6. Прибор для дистилляции фтора.

ся в колбе ниже ее горлышка. В колбу через эту трубку вносят небольшое количество кремневого песка и сернокислое серебро в количестве, достаточном для полного осаждения хлоридов, имеющих в навеске исследуемого вещества¹. Затем в колбу переносят золу исследуемого вещества.

¹ Содержание хлоридов в исследуемом объекте определяют общепринятыми методами.

Оставшиеся в чашке частицы золы смывают вначале 5 мл воды (бидестиллята), содержащими 1—2 капли серной кислоты, разведенной 1 : 1. Затем чашку и трубку смывают 10 мл серной кислоты (1 : 1). Осторожно вынимают стеклянную трубку из колбы, не касаясь стенок. Колбу закрывают пробкой, помещают на асбестовую сетку, имеющую на середине отверстие, соединяют колбу с холодильником и парообразователем. Во избежание местного перегрева стенок перегонной колбы сетку обкладывают асбестом. Конец холодильника опускают в приемник — колориметрическую пробирку с отметкой на 10 мл, содержащую 5 мл воды (бидестиллята). Парообразователь и перегонную колбу нагревают одновременно, регулируя пламя горелок таким образом, чтобы по мере достижения температуры в перегонной колбе 110—115° вода в парообразователе закипела бы. Дистилляцию ведут при температуре около 135°.

Когда в холодильнике появится первая капля дестиллята, колориметрическую пробирку, в которую был опущен конец холодильника, заменяют другой такой же пробиркой, но не содержащей воды. Когда в пробирке-приемнике соберется 10 мл дестиллята, ее заменяют другой. Во все последующие приемники собирают по 10 мл отгона. В первом приемнике обычно не бывает фтора.

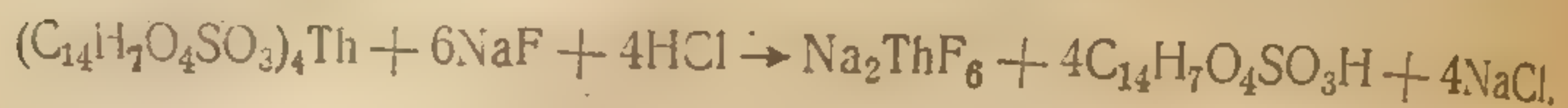
Иногда нужная температура в дистилляционной колбе устанавливается только к концу второго отгона дестиллята, в результате чего не второй, а третий отгон содержит больше фтора.

Продолжают дистилляцию до тех пор, пока на титрование 10 мл последнего дестиллята пойдет 0,025—0,015 мл 0,001 н. ториевого раствора (ниже см. определение).

Чтобы убедиться в том, что минеральные кислоты — соляная кислота при недостаточном количестве добавленного сернокислого серебра и серная кислота при несоблюдении описанных выше условий дистилляции — отсутствуют в дестилляте, переносят каплю дестиллята на предметное стекло и добавляют каплю метилоранжа; реакция должна быть нейтральной. В случае кислой реакции отгонов дистилляцию фтора повторяют из новой навески.

Определение фтора в дестилляте торийализариновым методом. Принцип метода основан на обесцвечивании розового торийализаринового

лака ионами фтора. Течение реакции можно представить следующим образом:



Освобождающаяся ализаринсульфо кислота окрашена в желтый цвет. После того как весь фтор будет связан, желтый цвет раствора от малейшего количества азотно-кислого тория изменяется в розовый вследствие образования торийализаринового лака.

Определение. К 10 мл полученного дестиллята добавляют 0,2 мл раствора ализарина (реактив 1) и по каплям едкий натр (реактив 3) до фиолетово-розового окрашивания.

Обычно на первый дестиллят (вторая пробирка) идет 2—4 капли щелочи (реактив 3), на второй (третья пробирка) — 2—3, на третий (четвертая пробирка) — 1—2 капли и на все последующие — по одной капле 0,05 н. раствора щелочи¹. Далее добавляют 0,5 мл HCl-Th-раствора (реактив 11) и титруют 0,001 н. раствором азотнокислого тория, сравнивая с контролем, который в колориметрической пробирке такого же диаметра и стекла содержит 10 мл бидестиллята, 0,2 мл раствора ализарина, одну каплю едкого натра (0,05 н.) и 0,5 мл HCl-Th-раствора. Цвет контрольного раствора бледно-розовый.

Титрование проводят осторожно, добавляя раствор из микробюретки с делениями на 0,01 мл до одинаковой окраски испытуемого и контрольного растворов. Сравнение окрасок производят на белой фильтровальной бумаге, рассматривая раствор через весь столб жидкости. Для того чтобы лучше заметить конец титрования, хорошо иметь еще одну пробирку, содержащую 10 мл бидестиллята, 0,2 у фтора и все необходимые реактивы, и к концу титрования рассматривать все три пробирки.

Так как реакция между азотнокислым торием и фтором идет не точно по уравнению, то соотношение между 0,001 н. раствором азотнокислого тория и количеством фтора устанавливают эмпирически, путем титрования различных количеств стандартного раствора фтора азотнокислым торием. Из полученных величин составляют

¹ Кислотность первых дестиллятов обуславливается углекислотой.

таблицу для вычисления фтора по расходу 0,001 н. раствора азотнокислого тория.

Рекомендуется при составлении таблицы начинать титрование с 0,2 γ фтора с интервалами в 0,2 γ, т. е. брать 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 γ и т. д., пользуясь при этом микробюреткой с делениями на 0,01 мл¹.

Все применяемые реактивы должны быть проверены на содержание фтора с помощью контрольного опыта.

Полученные величины фтора для каждой фракции дистиллята складывают, вычитают количество фтора, содержащегося в реактивах, и пересчитывают на 100 г сухого вещества.

Примерный расчет. При определении фтора в мышечной ткани наваги из навески 1,0060 г сухого вещества получены следующие величины:

Дистиллят №	0,001 н. Th (NO ₃) ₄ ■ мл	Фтор в γ (по таблице)
1	0,430	4,1
2	0,710	6,9
3	0,500	4,8
4	0,240	2,1
5	0,100	0,8
6	0,040	0,3
7	0,040	0,3
8	0,025	0,2
9	0,005	—
		19,5

Если при определении фтора в применяемых реактивах было найдено 0,5 γ фтора, то в 100 г мышечной ткани наваги в пересчете на сухое вещество содержание фтора будет равно:

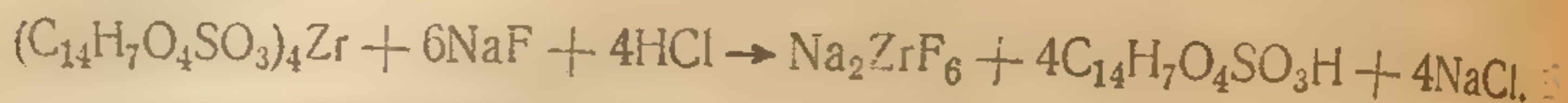
$$\frac{(19,5 - 0,5) \times 100}{1 \times 1000} = 1,9 \text{ мг\%}.$$

В случае отсутствия азотнокислого тория определяют фтор цирконализариновым методом.

Определение фтора в дистилляте цирконализариновым методом. Принцип. Метод

¹ При повторном приготовлении 0,001 н. раствора азотнокислого тория таблица для вычисления фтора составляется вновь.

основан на обесцвечивании розового цирконализаринового лака ионами фтора. Реакция протекает по следующему уравнению:



Освобождающаяся ализаринсульфокислота окрашена ■ желтый цвет, вследствие чего в зависимости от содержания фтора окраска может изменяться от розовой до желтой. Количество фтора рассчитывают по ослаблению розовой окраски.

Р е а к т и в ы. 1. Стандартный раствор фтористого натрия (стр. 45, реактив 5).

2. Азотнокислый цирконий, 0,74% раствор.

3. Ализаринсульфонат натрия, 0,15% раствор.

4. Ализаринсульфонат натрия, 0,0125% раствор (стр. 44).

5. Серная кислота 2,10 н. (до 1,12 н.), т. е. 103 г H_2SO_4 в 1 л.

6. Кислый индикатор. 8 мл раствора азотнокислого циркония (0,74%) вводят в колбу на 100 мл, в которую предварительно наливают 10—20 мл бидестиллята. Добавляют по каплям при постоянном взбалтывании 8 мл 0,15% ализаринсульфоната натрия и доводят раствор до 100 мл. Хорошо перемешивают и добавляют 100 мл серной кислоты 2,1 н. Индикатор готов к употреблению через час после приготовления.

7. Едкий натр 0,05 н. (0,1 н. раствор разбавляют равным количеством воды).

Для определения фтора данным методом необходимо собрать 10 фракций дестиллята по 15 мл в каждую колориметрическую пробирку (с меткой на 15 мл). Дестилляты должны быть нейтральными по метилоранжу (стр. 49).

Из каждой фракции после тщательного перемешивания отбирают по 5 мл для определения кислотности дестиллята и переносят в чистые пробирки. В каждую пробирку, содержащую по 5 мл дестиллята, добавляют по 0,2 мл 0,0125% раствора ализаринсульфоната натрия и едкий натр по каплям до фиолетово-розовой окраски. Количество едкого натра, пошедшее на нейтрализацию 5 мл каждой фракции дестиллята, записывают. Обычно на 5 мл первой фракции дестиллята идет 1—2 капли NaOH ; на остальные фракции — по одной капле. Добав-

ляют к оставшимся 10 мл каждой фракции дестиллята удвоенное количество раствора NaOH.

Далее готовят стандартную шкалу, беря количество фтора от 2 до 10—15 γ в зависимости от ожидаемых количеств фтора в дестилляте, с интервалами в 2 γ , т. е. берут 2, 4, 6 γ и т. д. и доводят объем каждой пробирки до 10 мл. Кроме того, в одну пробирку берут только дестиллированную воду, не содержащую фтора (контроль).

Во все пробирки добавляют точно по 1 мл кислого индикатора, пользуясь при этом бюреткой, хорошо перемешивают и оставляют стоять в темном, холодном месте в течение часа, после чего производят предварительное колориметрирование. Оставляют растворы до следующего дня и проверяют данные колориметрии, полученные через час после добавления кислого индикатора.

Полученное количество фтора для каждой фракции дестиллята умножают на $\frac{3}{2}$ и получают количество фтора во всей фракции (15 мл). Складывают полученные величины фтора для каждой фракции, вычитают количество фтора, содержащееся в реактивах (устанавливают с помощью контрольного опыта), и пересчитывают на 100 г сухого вещества.

ЛИТЕРАТУРА

- Крылова М. И., Вопросы питания, 1952, № 5, стр. 77.
Орлов Н. И., Пищевые отравления и их профилактика, Медгиз, 1952.
Степанов А. В., Судебная химия, М.—Л., 1939, стр. 186.

БАРИЙ

Соли бария, преимущественно углекислый барий, применяются для отравы крыс и мышей; в связи с этим наблюдались случаи отравления и людей при случайном смешивании его с мукой, молочным порошком и пр.

Определить с точностью дозу растворимой бариевой соли, вызывающую отравления животных или человека *per os*, очень трудно, так как при введении в желудок растворимой соли бария наступает сильная рвота и удаляется значительная часть ее. Летальной дозой хлористого бария для человека считают 0,8—0,9 г (Н. В. Лазарев).

Определение растворимых в соляной кислоте солей бария (углекислых, хлористых)

- Р е а к т и в ы. 1. Соляная кислота 5%.
2. Серная кислота концентрированная.
3. Серная кислота 10%.
4. Уксуснокислый натрий, насыщенный раствор.
5. Уксусная кислота концентрированная.
6. Двухромовокислый калий 5%.
7. Едкий натр 10%.

Х о д р а б о т ы. Навеску мелко измельченного исследуемого вещества (20—40 г) обрабатывают небольшим количеством 5% соляной кислоты при нагревании на водяной бане при частом помешивании. После охлаждения солянокислый раствор отфильтровывают, собирая фильтрат в фарфоровую чашку. Обработку исследуемого вещества соляной кислотой повторяют 3—4 раза, фильтруя через один и тот же фильтр. Полученную солянокислую вытяжку выпаривают в водяной бане досуха; остаток обрабатывают небольшим количеством дистиллированной воды (3—5 мл в зависимости от величины осадка) и, если раствор мутный, фильтруют через смоченный фильтр.

С частью полученного раствора производят следующие качественные реакции на барий:

1. К 1 мл испытуемого раствора, помещенному в центрифужную пробирку, прибавляют разведенной серной кислоты. Образующийся осадок или муть (BaSO_4) отделяют от раствора центрифугированием и обрабатывают 1 мл насыщенного раствора уксуснокислого натрия, подкисленного крепкой уксусной кислотой, и слабо нагревают в водяной бане. Сернокислый барий при этом не растворяется.

2. В другую центрифужную пробирку, содержащую 1 мл исследуемого раствора, добавляют несколько капель 5% водного раствора двухромовокислого калия. Образующийся осадок или муть (BaCrO_4) отделяют центрифугированием и обрабатывают 10% раствором едкого натра при подогревании в водяной бане. Хромовокислый барий не растворяется в едком натре.

3. При внесении раствора на платиновой проволочке в бесцветное пламя в присутствии бария происходит окрашивание его в зеленый цвет.

ЛИТЕРАТУРА

- Гроссфельд И., Руководство по исследованию пищевых продуктов, Пищепромиздат, 1937, стр. 95.
Лазарев Н. В., Химически вредные вещества в промышленности, М.—Л., ч. II, 1951.
Степанов А. В., Судебная химия, Медгиз, 1939, стр. 119—121.

РТУТЬ

Ртуть и, в частности, сулема имеют большое токсикологическое значение. Наблюдались случаи как умышленного отравления сулемой, так и вследствие небрежного обращения с препаратами ртути (проглатывание сулемовых таблеток вместо конфет, отравление раствором сулемы, предназначенным для клопов и дезинфекции). В практике иногда возникала необходимость установить, находится ли ртуть в пищевом продукте или в полуфабрикate, куда она может попасть, например, из разбитого термометра.

Токсическая доза сулемы в среднем 0,1—0,2 г (Э. Штаркенштейн и др.), смертельная доза приблизительно 0,1—0,5 г. Азотнокислая ртуть примерно вдвое менее ядовита. Каломель иногда вызывал смертельные отравления уже в дозах 2—3 г (Н. В. Лазарев).

Качественное определение ртути

П р и н ц и п м е т о д а. Метод основан на свойстве металлической меди вытеснять ртуть из ее соединений в кислой среде.

Р е а к т и в ы. 1. Спирт этиловый.

2. Эфир серный.

— 3. Иод, очищенный возгонкой.

4. Медная проволока диаметром около 0,3 мм. Можно пользоваться медным проводом для звонков. Перед каждым определением ртути часть проволоки освобождают от покрывающего ее изолирующего слоя и до блеска, свойственного начищенной меди, очищают проволоку наждачной бумагой.

5. Наждачная бумага.

6. Фильтровальная бумага.

7. Колбы плоскодонные с притертыми пробками объемом около 50 мл.

8. Капилляры тонкостенные диаметром около

1,5—2 мм и длиной около 6 см, запаянные с одного конца.

Минерализация органического вещества. Навеску органического вещества 10—20 г, в зависимости от содержания сухого вещества, подвергают мокрой минерализации, как это указано на стр. 20.

Выделение ртути на медную пластинку. Жидкость после разрушения органического вещества и полного удаления азотной кислоты помещают в плоскодонную колбу с притертой пробкой объемом около 50 мл. Колбу, в которой проводили минерализацию органического вещества, споласкивают небольшим количеством (20—30 мл) дистиллированной воды, которую осторожно, по стенке колбы, присоединяют к исследуемой жидкости. Далее в колбу помещают 2—3 хорошо очищенные прямые медные проволоки длиной около 2 см, закрывают колбу пробкой и оставляют при комнатной температуре на 24 часа. После указанного времени проволоки вынимают, промывают сначала дистиллированной водой, затем спиртом и эфиром, просушивая проволоки между листками фильтровальной бумаги после промывания в дистиллированной воде и спирту. После промывания в эфире проволокам дают обсохнуть на кусочке фильтровальной бумаги в течение 10—15 минут. В присутствии ртути цвет проволоки изменяется в серый. При изменении цвета проволоки проводят возгонку ртути.

Возгонка налета с медной проволоки. Одну из проволок, подвергавшихся обработке, как указано выше, переносят в тонкостенный капилляр, один конец которого должен быть запаян до внесения проволоки. Проволока должна доходить до дна капилляра. Капилляр, содержащий испытываемую проволоку, вносят в боковую часть пламени газовой или спиртовой горелки в наклонном положении таким способом, чтобы доньшко капилляра только касалось пламени, и наблюдают, не образуется ли беловатый налет на стенке капилляра у конца проволоки, обращенного к открытому концу капилляра. Если через несколько секунд от начала нагревания налета не образуется, доньшко капилляра вносят несколько глубже в пламя, но так, чтобы пламя не захватывало больше $\frac{1}{3}$ длины проволоки. Во время возгонки капилляр должен оставаться в одном и том же положении, т. е. его нельзя вращать вокруг оси. По окончании

возгонки дают капилляру охладиться и образовавшийся белый налет (при малых количествах ртути весьма незначительный) рассматривают под микроскопом. В присутствии ртути налет состоит из мелких различной величины капелек металлической ртути, что является одним из диагностических признаков наличия ртути в исследуемом объекте. Затем в капилляр вводят небольшой кристаллик иода так, чтобы он поместился ниже возгона, на верхнем конце проволоки. Капилляр выше возгона обертывают узкой полоской фильтровальной бумаги, слегка смоченной водой, и снова вносят в боковую часть пламени горелки, медленно нагревая дно капилляра и конец лежащей в капилляре проволоки, не допуская быстрого возгона иода. Возгоняющийся иод вступает в реакцию с металлическими капельками ртути и на месте беловатого налета образуется красное кольцо двуиодистой ртути. Сильного нагревания капилляра следует избегать, так как красное кольцо быстро переходит в желтое. При образовании желтого кольца в капилляр вносят еще кристаллик иода и снова производят медленную возгонку иода, как это указано выше. Образующееся красное кольцо состоит из кристаллов, причем форма кристаллов неодинаковая. Для двуиодистой ртути характерны красные и желтые квадратные кристаллы, но, наряду с последними, можно видеть целые скопления кристаллов неопределенной формы и круглые шарики с шиповидными отростками; все это переходные стадии превращения металлической ртути в иодную ртуть.

Если при микроскопическом исследовании красного кольца красных или желтых квадратиков иодной ртути не обнаружено, обработку иодом повторяют.

По окончании исследования открытый конец капилляра осторожно запаивают и хранят в темном месте как вещественное доказательство. Рекомендуется для сравнения иметь несколько препаратов с иодной ртутью, полученных из раствора хлорной ртути описанным выше способом.

Если после возгона налета с одной проволоки капельки ртути при микроскопическом исследовании не обнаружены, проволоку из капилляра осторожно вынимают и на ее место помещают другую и повторяют возгонку.

При наличии возгона, состоящего из капелек металлической ртути, которые при обработке иодом образуют

красное кольцо, и обнаруживании при микроскопическом исследовании красных или желтых квадратных кристалликов иодной ртути ртуть в исследованном объекте считают обнаруженной.

ЛИТЕРАТУРА

Степанов А. В., Судебная химия, М.—Л., 1939.

ЦИАНИДЫ

Пищевые отравления неорганическими цианидами встречаются крайне редко. Наблюдались отравления животных через промышленные сточные воды, содержащие цианиды (соли синильной кислоты).

Органическим производным синильной кислоты является глюкозид амигдалин, распространенный в семенах розоцветных растений (преимущественно в горьком миндале) и в ядрах косточковых плодов (абрикосов, вишен и т. п.), которые неоднократно и служили источником отравлений, особенно у детей.

При разложении амигдалина под влиянием фермента эмульсина, распространенного в семенах растений, а также фермента бактерий и при кипячении с кислотами происходит распадение амигдалина с образованием синильной кислоты, бензойного альдегида и двух молекул глюкозы.

Выделение синильной кислоты

Для определения цианидов известную часть объекта подвергают очень медленной перегонке с водяным паром. В полученном дистилляте определяют синильную кислоту по образованию берлинской лазури.

Р е а к т и в ы. 1. Железо сернокислое закисное в кристаллах.

2. Железо хлорное 5%.

3. Кислоты: виннокаменная или щавелевая 10%, соляная 10%.

4. Натр едкий 5%.

А п п а р а т у р а. Аппаратура состоит из перегонной круглодонной колбы объемом 0,5—1 л, парообразователя — стеклянной круглодонной колбы объемом около 2 л, небольшого холодильника, алонжа и двух приемников.

Перегонная колба закрывается новой корковой пробкой с двумя отверстиями. Через одно проходит стеклянная трубка, согнутая под прямым углом, доходящая почти до дна колбы. Наружный конец этой трубки соединяется с парообразователем. Через другое отверстие пробки проходит стеклянная трубка, оканчивающаяся под пробкой, идущая вверх на 4—5 см, загнутая затем вниз и соединяющаяся с расширением внутренней части нисходящего холодильника при помощи корковой пробки (всюду необходимо применять новые пробки). К нижнему концу холодильника присоединяют с помощью пробки алонж, конец которого опускают почти до дна приемника — коническую колбу.

Рекомендуется коническую колбу закрыть пробкой, через которую пропустить алонж и стеклянную отводящую трубочку, конец которой опустить в пробирку. Следовательно, применяют два приемника: коническую колбу и пробирку (рис. 7).

Парообразователь закрывают корковой пробкой с двумя трубками: короткой — для отвода пара и длинной, доходящей до дна парообразователя и поднимающейся вверх приблизительно на 1 м (для уравнивания давления). Последняя трубка не должна быть узкой, чтобы не создать давления в колбе выше атмосферного.

Дистилляция. Определенную часть объекта (твердые вещества предварительно измельчают и смешивают с дистиллированной водой до густоты кашицы) переносят в перегонную колбу, которую помещают в холодную водяную баню, закрывают пробкой и соединяют с холодильником.

В приемники помещают по несколько миллилитров 5% раствора едкого натра, причем в пробирку наливают не более 5 мл. Когда все части прибора соединены, объект слабо подкисляют виннокаменной или щавелевой кислотой (минеральные кислоты применять нельзя, так как возможен гидролиз синильной кислоты), быстро закрывают колбу, присоединяют нагретый к этому времени до кипения парообразователь и нагревают водяную баню, содержащую колбу с объектом. Все стеклянные трубки прибора должны быть соединены встык, чтобы пар не проходил по каучуковым трубкам.

Изменяя нагревание парообразователя, регулируют перегонку; последняя должна быть медленной. Во время

перегонки следят за тем, чтобы реакция дестиллята в приемнике была все время щелочной.

Когда в колбе-приемнике соберется 50 мл дестиллята, перегонку заканчивают и проводят определение синильной кислоты.

Определение синильной кислоты

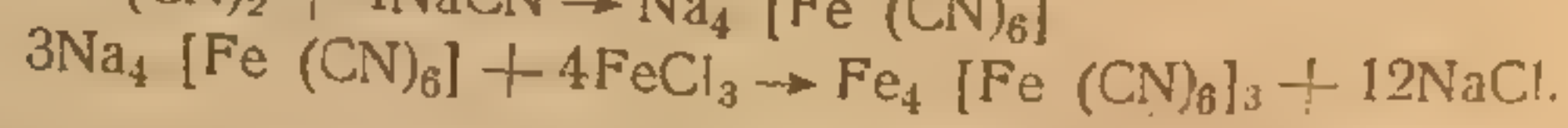
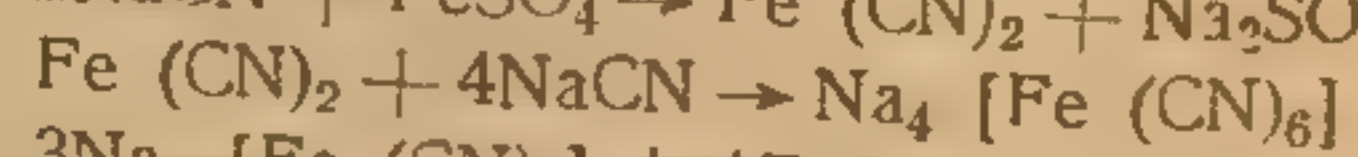
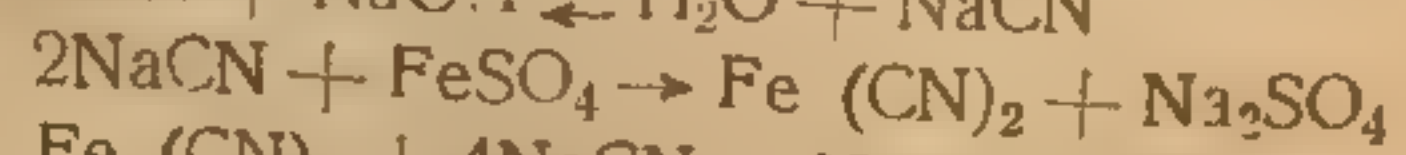
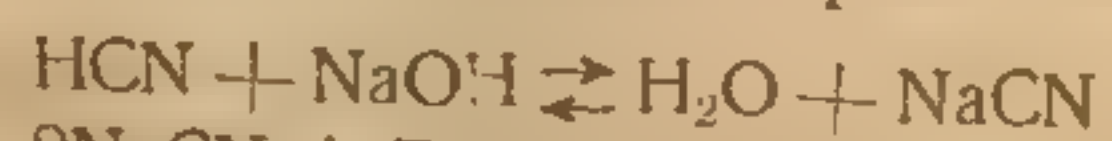
Из реакций на синильную кислоту доказательной является только реакция образования берлинской лазури (А. В. Степанов). Реакция основана на способности синильной кислоты участвовать в образовании комплексных соединений. В данном случае образуется комплексная соль двух- и трехвалентного железа.

Проведение реакции: к дестилляту, имеющему щелочную реакцию, добавляют несколько капель (1—4) 5—10% раствора сернокислой закиси железа (FeSO_4) и несколько капель более слабого раствора хлорного железа (FeCl_3), тщательно взбалтывают и подкисляют разведенной (10%) соляной кислотой до слабокислой реакции на лакмус. При наличии синильной кислоты появляется синий осадок или синее окрашивание.

При незначительном количестве синильной кислоты жидкость приобретает зеленоватый цвет и только через некоторое время постепенно выпадают синие хлопья берлинской лазури. При малых количествах осадок или окраска может появиться через 24—48 часов; таким образом, окончательный вопрос о наличии синильной кислоты может быть решен только через 48 часов.

Примечание. Если по истечении 48 часов выпадает буроватый осадок гидрата окиси железа (что возможно при очень слабом подкислении), рекомендуется добавочное подкисление соляной кислотой до растворения буроватого осадка, который может маскировать наличие берлинской лазури в виде следов.

Ход реакции можно представить следующим образом:



Желтая и красная кровяная соль при перегонке с водяным паром из кислого раствора (даже при подкислении винной кислотой) дает синильную кислоту и в слу-

чае их присутствия в образце могут ввести в заблуждение в отношении наличия цианидов. Поэтому при наличии положительной реакции на синильную кислоту проводят повторное определение синильной кислоты после вытеснения ее током углекислоты из щелочного раствора, в котором желтая и красная кровяная соль не разлагается.

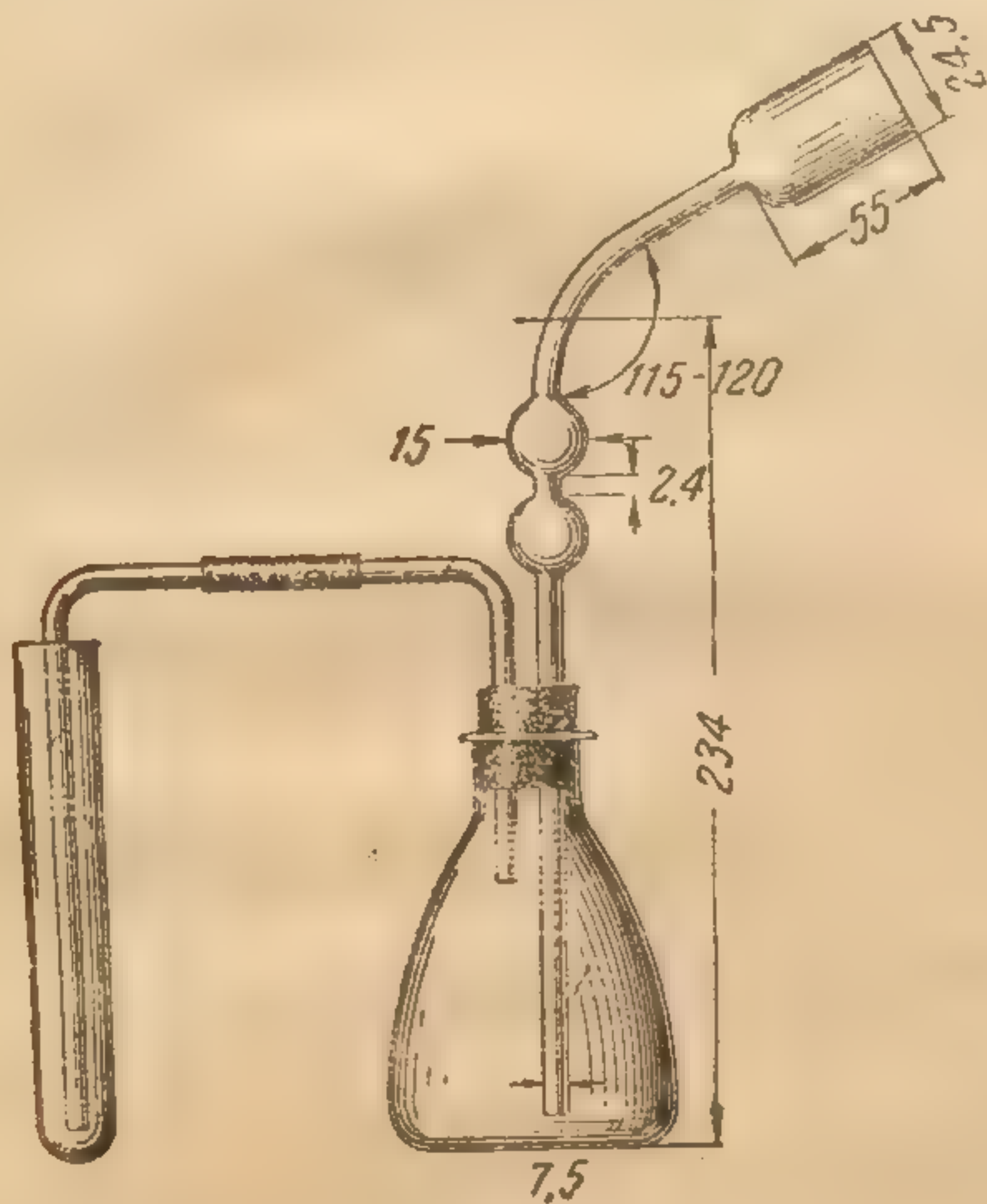


Рис. 7. Аллонж и приемники для определения синильной кислоты.

Ход определения. Новую порцию исследуемого образца помещают в колбу, как при перегонке с водяным паром, добавляют двууглекислый натрий (NaHCO_3) до щелочной реакции и вместо пара пропускают медленный ток углекислоты¹ в течение нескольких часов без нагревания колбы с образцом, опустив конец холодильника в приемник, содержащий 5—10 мл 5% раствора едкого натра. Затем с содержимым приемника проводят реакцию образования берлинской лазури. При наличии положительной реакции считают синильную кислоту обнаруженной.

¹ Углекислоту получают в аппарате Киппа путем воздействия соляной кислотой на мрамор. Между аппаратом Киппа и колбой с исследуемым образцом ставят промывную склянку с водой.

ЛИТЕРАТУРА

- Архангелов М. Н., Санитарно-гигиенические исследования
Медгиз, 1950.
Степанов А. В., Судебная химия, М.—Л., 1939.

НИТРИТЫ

В литературе описаны случаи отравления нитритами (солями азотистой кислоты) людей, которые по ошибке употребляли их вместо поваренной соли.

Нитриты являются токсичными относительно в небольших дозах. В организме они вызывают образование метгемоглобина.

По Кравкову, доза 0,3 г азотистокислого натрия вызывает явления отравления. Поэтому замена нитратов при посоле мяса и мясопродуктов нитритами строго регламентирована в СССР.

Согласно существующему законодательству, количество нитритов в готовом продукте не должно превышать 20 мг %.

Качественное определение нитритов

Р е а к т и в ы. 1. К 2 г уксуснокислого калия, 0,91 г уксуснокислой меди, 1,62 г уксуснокислого свинца добавляют 0,2 мл 30 % уксусной кислоты и 15 мл дистиллированной воды.

2. Реактив Грисса. Для приготовления реактива Грисса необходимо иметь два реактива: а) раствор сульфаниловой кислоты (растворяют 0,5 чистой сульфаниловой кислоты в 150 мл 12 % уксусной кислоты); б) раствор α -нафтиламина (0,2 г α -нафтиламина кипятят 2—3 минуты в 20 мл воды и отфильтровывают от нерастворившейся части через хорошо промытый фильтр в колбу с 150 мл 12 % уксусной кислоты).

Реактив Грисса готовят путем смешивания 50 мл раствора сульфаниловой кислоты и такого же объема раствора α -нафтиламина. Реактив Грисса не должен быть заметно окрашен. В случае появления розовой окраски взбалтывают раствор с цинковой пылью и фильтруют. Хранится реактив в склянке с хорошо пришлифованной пробкой в темном месте.

3. 1 % раствор дифениламина в серной кислоте.

Ход работы. 1. В каплю реактива 1 вводят крупинку исследуемой соли или каплю нейтрального раствора. В присутствии нитрита постепенно выпадают кристаллы азотистокислой соли калия — меди — свинца $[K_2CuPb(NO_2)_6]$ в виде чернобурых кубиков, прямоугольников и пластинок.

Присутствие нитратов не мешает реакции.

2. В каплю реактива Грисса вводят кристаллик исследуемой соли или каплю нейтрального или уксуснокислого раствора. При наличии нитритов появляется розово-красное окрашивание (азокраска $NH_2 \cdot C_{10}H_6 - N = N - C_6H_4SO_3OH$).

При наличии избытка нитрита окраска исчезает.

3. Реакция с дифениламином. Кристаллик исследуемой соли или каплю раствора помещают в микротигель, заливают или подкисляют 2 н. раствором серной кислоты и закрывают тигель стеклом с висячей каплей 1% раствора дифениламина в серной кислоте. При наличии нитрита выделяющиеся окислы азота окрашивают висячую каплю в синий цвет. Нитраты в этих случаях не мешают реакции.

Вместо дифениламина можно использовать каплю реактива Грисса.

При исследовании пищевых продуктов 5—10 г образца помещают в коническую колбочку объемом около 25 мл, заливают 2 н. серной кислотой и закрывают предметным стеклом с висячей каплей реактива. Края колбочки предварительно смазывают вазелином. Продолжительность реакции 30 минут.

Количественное определение нитритов по методу Грисса

Р е а к т и в ы. 1. Стандартный раствор азотистокислого натрия. 0,15 г химически чистого азотистокислого натрия ($NaNO_2$) растворяют в 1 л дистиллированной воды. 25 мл полученного раствора переносят в мерную колбу объемом 500 мл, добавляют дистиллированную воду до метки колбы. 1 мл этого раствора содержит 0,0075 мг нитрита натрия.

2. Реактив Грисса (см. качественное определение нитритов).

Ход работы. 10 г измельченного пищевого продукта помещают в стакан, заливают 100 мл дистиллированной воды и настаивают в течение 40 минут при взбалты-

вании стеклянной палочкой через каждые 10 минут. Во время настаивания стакан должен быть прикрыт часовым стеклом. После настаивания раствор фильтруют через бумажный фильтр.

Из фильтрата берут 5 и 15 мл вытяжки в две мерные колбочки объемом по 100 мл и разбавляют их водой приблизительно до 80 мл. Одновременно готовят стандартный раствор следующим способом: 15 мл стандартного раствора (1 мл = 0,0075 мг NaNO_2) разбавляют дистиллированной водой приблизительно до 80 мл в мерной колбе объемом 100 мл.

Далее в колбы с испытуемым и стандартным растворами прибавляют по 15 мл реактива Грисса и доводят содержимое колб дистиллированной водой до метки.

Через 15 минут после добавления реактива Грисса сравнивают в цилиндрах Генера интенсивность окраски стандартного раствора с окраской того испытуемого раствора, который ближе подходит по интенсивности к окраске стандартного раствора.

Вычисление производят по формуле:

$$X = \frac{0,1125 \times h \times 100 \times 100 \times 100}{100 \times H \times a \times b},$$

где: X — количество нитрита натрия в мг%; h — высота столба стандартного раствора; H — высота столба испытуемого раствора; a — количество миллилитров испытуемого раствора (5 или 15 мл вытяжки); b — навеска.

ЛИТЕРАТУРА

- Архангелов М. Н., Санитарно-гигиенические исследования, Медгиз, 1952.
Кравков Н. П., Основы фармакологии, М.—Л., 1927, ч. I, стр. 182.
Орлов Н. И., Пищевые отравления и их профилактика, Медгиз, 1952.
Ост 37, НКММП, Методы исследования колбасных изделий.

ТЕТРАЭТИЛСВИНЕЦ

Пищевые отравления тетраэтилсвинцом встречаются сравнительно редко. Наблюдались единичные случаи отравления вследствие совместной авто-гужевой перевозки

пищевых продуктов с этиловой жидкостью, употребления этиловой жидкости, принятой за спиртные напитки, а также употребления напитков, главным образом спиртных, из тары, загрязненной тетраэтилсвинцом.

П р и н ц и п. Метод основан на разрушении тетраэтилсвинца иодом до неорганического свинца и нефелометрическом определении свинца, образующего при взаимодействии с двуххромовокислым калием в уксуснокислом растворе коллоидную желтую муть.

Р е а к т и в ы и п о с у д а. 1. Иод, 5% спиртовой раствор.

2. Калий двуххромовокислый, 5% раствор.

3. Натрий уксуснокислый, 0,5% раствор, приготовленный на 0,5% растворе уксусной кислоты.

4. Свинец азотнокислый, стандартный раствор. 0,1025 г азотнокислого свинца $Pb(NO_3)_2$ переносят в мерную колбу на 100 мл с помощью свежeproкипяченной дистиллированной воды. Добавляют 0,5—1 мл азотной кислоты и, когда навеска растворится, добавляют в колбу воду до метки и тщательно перемешивают. 1 мл этого раствора соответствует 1 мг тетраэтилсвинца (основной раствор). Для получения рабочего раствора основной раствор свинца разбавляют в 10 раз. 1 мл этого раствора будет соответствовать 0,1 мг тетраэтилсвинца.

5. Спирт этиловый.

6. Баня водяная.

7. Колбы круглодонные для парообразователя на 1—2 л.

8. Колбы круглодонные с длинным горлом емкостью на 0,5—0,75 л.

9. Колбы мерные на 100 мл.

10. Палочки стеклянные.

11. Пипетки разные.

12. Пробирки колориметрические.

13. Трубки стеклянные и резиновые.

14. Холодильник шариковый.

15. Цилиндры емкостью на 100 мл с метками на 50 мл.

16. Цилиндр мерный на 10 мл.

17. Чашки фарфоровые на 100—150 мл.

Х о д р а б о т ы. 25—50 г измельченного и хорошо перемешанного объекта помещают в длиннгорлую колбу емкостью 0,5—0,75 л и заливают двойным количеством 70% винного спирта.

Колбу закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями; в одно отверстие вставлена длинная (доходящая до дна колбы) стеклянная трубка диаметром 7—8 мм, другое — короткая трубка такого же диаметра, оканчивающаяся под пробкой на 2 см ниже ее. Наружные концы трубок согнуты примерно под углом 90°. Содержимое колбы настаивают в течение 30 минут при частом взбалтывании.

По истечении 30-минутного настаивания колба с объектом присоединяется к парообразователю через длинную (доходящую до дна колбы) трубку и к шариковому холодильнику через короткую трубку. Конец холодильника опускают в приемник (цилиндр с отметкой на 50 мл), содержащий 10 мл 5% спиртового раствора иода. Все части прибора должны быть тщательно соединены встык с помощью эластичных резиновых трубок. Холодильник должен хорошо охлаждаться током холодной воды.

Когда вода в парообразователе закипит и пар будет поступать в колбу с объектом, тогда под ней зажигают горелку, регулируя пламя ее так, чтобы жидкость в колбе кипела спокойно. Затем отгоняют в приемник 40 мл дистиллята (до метки 50 на приемнике), после чего отнимают приемник и гасят горелки. Жидкость в приемнике не должна обесцвечиваться, в противном случае следует взять новую, меньшую навеску объекта.

Содержимое приемника переносят в фарфоровую чашку объемом на 100—150 мл, смывают 3—4 раза приемник спиртом в ту же чашку и выпаривают содержимое чашки досуха.

Осадок иодистого свинца в чашке (если в объекте был тетраэтилсвинец) растворяют при слабом нагревании в 3—5 мл 0,5% раствора уксуснокислого натрия, приготовленного на 0,5% растворе уксусной кислоты (реактив 3), фильтруют в мерный цилиндр на 10 мл через маленький смоченный фильтр и промывают чашку и фильтр 2—3 мл 0,5% раствором уксуснокислого натрия в 0,5% уксусной кислоте. Содержимое цилиндра доводят до метки тем же 0,5% раствором уксуснокислого натрия (реактив 3) и хорошо перемешивают.

5 мл раствора из цилиндра переносят в колориметрическую пробирку, добавляют 0,1 мл 5% раствора бихромата калия и через 10—15 минут нефелометрируют, т. е.

где: X — количество тетраэтилсвинца, давшего мутность; a — количество мутности нефелометрирования; b —

Все работы по отбору проб должны проводиться в хорошо действующей вытяжной вентиляции, а работы с ядовитыми веществами — в специальных помещениях.

М. А. Зарев, В. И. Х.

сравнивают мутность этого раствора со стандартной шкалой, приготовленной одновременно с испытуемым раствором. Если испытуемый раствор сильно мутный, определение повторяют, беря часть раствора, оставшегося в цилиндре, добавляя 0,5% раствор уксуснокислого натрия в 0,5% уксусной кислоте до 5 мл.

Приготовление стандартной шкалы.
В 7 пронумерованных пробирок точно такого же диаметра, как и пробирка с испытуемым раствором, наливают равные с испытуемым раствором объемы 0,5% раствора уксуснокислого натрия, приготовленного на 0,5% уксусной кислоте. Затем в 6 пробирок прибавляют стандартный раствор азотнокислого свинца (1 мл соответствует 0,1 мг тетраэтилсвинца) в количестве 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мл, а в седьмую пробирку не вносят стандартный раствор свинца. Затем уравнивают объемы в испытуемом и в стандартных растворах путем добавления 0,5% раствора уксуснокислого натрия, приготовленного на 0,5% растворе уксусной кислоты до метки. Далее во все пробирки добавляют по 0,1 мл 5% раствора двуххромовокислого калия, тщательно перемешивают, дают постоять 10—15 минут и нефелометрируют. Двуххромовокислый калий добавляют одновременно в испытуемый и в стандартные растворы.

Расчет:

$$X = \frac{0,1 \times a \times 10 \times 1000}{b \times v},$$

где: X — количество тетраэтилсвинца в миллиграммах на 1 кг продукта; a — количество миллилитров стандартного рабочего раствора свинца, давшего мутность, одинаковую с испытуемым раствором; b — количество миллилитров исследуемого раствора, взятого для нефелометрирования; v — навеска исследуемого объекта в граммах.

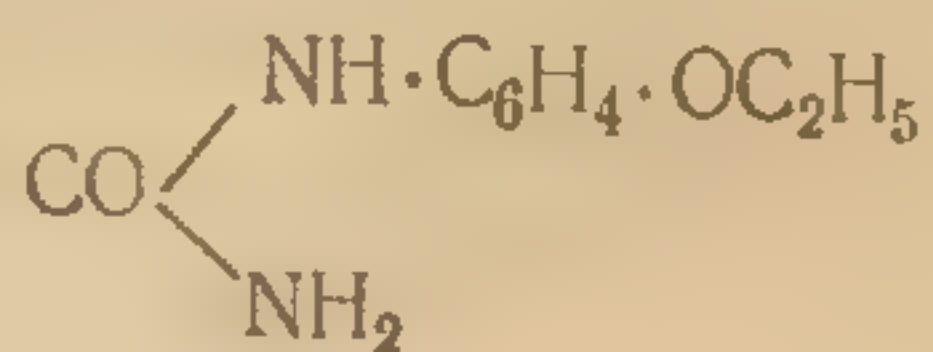
Все работы по определению тетраэтилсвинца производят в хорошо действующем вытяжном шкафу, соблюдая предосторожности, которые предписываются правилами работы с ядовитыми веществами.

ЛИТЕРАТУРА

Лазарев Н. В., Химически вредные вещества в промышленности, М.—Л., ч. II, 1951.

ДУЛЬЦИН (ПАРАЭТОКСИФЕНИЛМОЧЕВИНА)

Дульцин представляет собой синтетическое сладкое вещество, одно из фенилированных производных мочевины:



Это бесцветные кристаллы с точкой плавления 173—174°. Дульцин трудно растворяется в холодной воде (1 : 800 при 20°), лучше — в кипящей (1 : 50). Растворим в спирте, эфире, уксусном эфире, хлороформе и бензоле; нерастворим в петролейном эфире.

Дульцин не усваивается организмом, а потому применяется только в диетических пищевых продуктах, например, при изготовлении хлеба для больных диабетом. Для подслащивания напитков и продуктов общего пользования дульцин запрещен советским санитарным законодательством вследствие его токсичности в сравнительно небольших дозах, особенно для детей.

В организме дульцин распадается на ядовитые продукты (парааминофенол, фенетидин), восстанавливающие оксигемоглобин в метгемоглобин; эти же продукты образуются и вне организма от действия на дульцин слабых кислот и щелочей.

Согласно литературным данным, дульцин в дозе нескольких граммов может вызвать отравление у взрослых (вероятная доза по расчету 10—15 г) и смертельный исход у детей (вероятная доза по расчету 7—8 г) с явлениями нарушения деятельности центральной нервной системы, сердечной деятельности и метгемоглобинемии.

Обнаружение дульцина. Реактивы: 1) кальций хлористый; 2) кислота азотная концентрированная; 3) кислота уксусная 10%; 4) лакмус; 5) перекись свинца (PbO_2); 6) ртуть азотнокислая 10% свежеприготовленная; 7) свинец углекислый основной (PbCO_3); 8) спирт 90%; 9) хлороформ; 10) щелочь 10%; 11) эфир.

1. Несколько десятых миллиграмма дульцина помещают на предметное стекло, добавляют маленькую капелю концентрированной азотной кислоты и перемешивают стеклянной палочкой до перехода дульцина в раствор. Рядом помещают каплю воды так, чтобы обе жидкости смешались. В присутствии дульцина появляется

оранжевая или кирпичнокрасная муть в зоне соприкосновения жидкостей вследствие образования кристаллов паразитоксинитрофенилмочевины, сходных с кристаллами мочевой кислоты. Кристаллы очень легко растворяются в хлороформе. Если хлороформный раствор этого соединения очень слабо подкислить уксусной кислотой и раствор упарить, то получается лучшая форма кристаллов.

2. Твердые и полутвердые пищевые вещества растирают в ступке и хорошо смешивают. Затем переносят необходимое количество (50—200 г соответственно консистенции образца) в мерную колбу на 500 мл, добавляют дистиллированную воду до общего объема около 400 мл и взбалтывают до тех пор, пока смесь сделается однородной. Затем добавляют 2—5 г хлористого кальция и взбалтывают до его растворения. Добавляют 10% едкую щелочь до ясно щелочной реакции на лакмус и добавлением дистиллированной воды доводят содержимое колбы до метки. Хорошо перемешивают, дают стоять в течение 2 часов, часто взбалтывая, и фильтруют.

100 мл жидкого образца или водного экстракта, полученного из твердого или полутвердого образца, как указано выше, нейтрализуют 10% уксусной кислотой, добавляют около 5 г основного углекислого свинца и выпаривают до сиропообразной консистенции. Остаток экстрагируют несколько раз 90% спиртом; спиртовые экстракты соединяют, выпаривают досуха, остаток экстрагируют эфиром и дают эфиру испариться при комнатной температуре на фарфоровой чашке. К взвеси остатка приблизительно в 5 мл воды добавляют 2—4 мл 10% свежеприготовленного раствора азотнокислой ртути $[Hg(NO_3)_2]$ и нагревают 5—10 минут на водяной бане. В присутствии дульцина образуется фиолетово-синее окрашивание. От добавления перекиси свинца цвет изменяется до темно-фиолетового.

ЛИТЕРАТУРА

- Орлов Н. И., Пищевые отравления и их профилактика, М. 1952.
Methods of analysis of the association of official agricultural chemists, Washington, 1935, 442.
Schweizerisches Lebensmittelbuch, Bern, 1937, 170—172.

СОЛАНИН

Соланин относится к азотсодержащим глюкозидам. Он содержится в клубнях картофеля в количестве от 2 до 10 мг% сырого продукта.

Количество соланина в картофеле зависит от климата местности, где произрастает картофель. Последний, выращенный в жарких районах, богаче соланином по сравнению с картофелем, выращенным в районах с умеренным климатом.

Свет и солнечные лучи способствуют накоплению соланина в картофеле.

В свежем незрелом или с зеленой кожурой, или в старом проросшем картофеле содержание соланина достигает 60 и даже 500 мг%.

В литературе описаны заболевания людей от картофеля, содержащего значительное количество соланина.

Соланин — гемолитический яд. Согласно литературным данным, картофель, содержащий соланина около 20 мг на 100 г сырого продукта, уже способен вызвать у человека болезненное состояние. При отравлении соланином отмечают: рвота, понос, головная боль, слабость, раздражение слизистых оболочек.

Картофель, содержащий большое количество соланина, имеет неудовлетворительные вкусовые свойства. Поэтому отравление соланином может, повидимому, происходить лишь при особо исключительных условиях (А. В. Рейслер).

Определение соланина в картофеле. Органолептическое исследование. Значительное содержание соланина в картофеле обнаруживается по царапающему (желчному) вкусу.

Реактивы: 1) аммиак 10%; 2) аммиак 2,5%; 3) инфузорная земля; 4) кислота уксусная 90%; 5) кислота уксусная 10%; 6) спирт 95% по объему.

Ход работы. Удаляют кожицу с 10—20 картофелин, моют и нарезают каждую на 4 равные части. Для исследования берут по одной части от каждой картофелины (всего 200—300 г), измельчают на картофельной терке, которую обмывают 250 мл воды, присоединяя последнюю к натертой массе, и дают смеси стоять в течение 30 минут при комнатной температуре, часто взбалтывая. Далее смесь переносят в достаточно плотный

льняной мешочек и хорошо отжимают в сильном лабораторном прессе (пресс для выжимки сока). Выжимки еще 3 раза обрабатывают по полчаса при комнатной температуре 250—300 мл воды, к которой каждый раз добавляют около 0,5 мл 90% уксусной кислоты и всякий раз картофельную массу вновь хорошо отжимают.

Полученную жидкость сливают в фарфоровую, хорошо глазурованную чашку, прибавляют аммиак до слабощелочной реакции и около 10 г инфузорной земли и выпаривают на водяной бане досуха. Образующуюся при выпаривании на краях чашки коричневую массу время от времени смывают выпариваемой жидкостью и небольшим количеством теплой воды. Совершенно высушенный остаток растирают пестиком в тонкий порошок.

Полученный порошок помещают в аппарат Сокслета и обрабатывают кипящим 95% (по объему) спиртом в течение 5 часов и после вторичного высушивания и растирания порошок вновь обрабатывают спиртом в течение 5 часов. Можно порошок обрабатывать спиртом в колбе с обратным холодильником от 3 до 4 раз по полчаса, применяя каждый раз по 100—125 мл спирта.

Затем спиртовые вытяжки фильтруют, отгоняют спирт и остаток растворяют приблизительно в 50—100 мл воды, подкисленной 3—5 каплями уксусной кислоты и отфильтровывают. К раствору добавляют аммиака до слабощелочной реакции и нагревают приблизительно в течение 30 минут на кипящей водяной бане; при этом соланин выделяется в виде более или менее крупных хлопьев, которые отфильтровывают и промывают приблизительно 2,5% раствором аммиака. Полученный при этом соланин большей частью бывает слабо окрашен в красновато-коричневый цвет. Для очистки его растворяют приблизительно в 25 мл теплого спирта, фильтруют, отгоняют спирт и остаток обрабатывают 50—100 мл воды, слабо подкисленной уксусной кислотой, и вновь осаждают соланин аммиаком.

Полученный осадок совершенно бесцветного соланина собирают на предварительно взвешенный фильтр, сушат при 100—105° до постоянного веса.

Ввиду того что при осаждении соланина аммиаком в кажлых 100 мл жидкости остается в растворе 2,75 мг соланина, необходимо к найденному количеству соланина прибавлять образующуюся в ходе анализа потерю.

Примерный расчет: Если для исследования было взято 250 г очищенного картофеля и осаждение соланина аммиаком из водного раствора производилось дважды, каждый раз из 100 мл раствора, то содержание в картофеле соланина в мг% будет равно:

$$\frac{(a + 5,50) \times 100}{250},$$

где: a — количество соланина, полученное после высушивания и взвешивания; 5,50 — количество соланина, оставшееся в 200 мл раствора, из которого производилось двукратное осаждение соланина.

ЛИТЕРАТУРА

- Арутюнян Л. А., Вопросы питания, 1940, т. 9, в. 5, стр. 30.
Рейслер А. В., Гигиена питания, М., 1952, стр. 425.
Bömer A. and Mattis H., Z. f. Unters. d. Nahrung u. Genussm., Berlin, 1927, 47, 97—127.

АЛКАЛОИДЫ

Алкалоиды содержатся в тканях, плодах и семенах некоторых ядовитых растений (например, белоголов пятнистый, белена черная, белладонна и др.), которые могут послужить причиной отравления при ошибочном их употреблении в пищу.

В литературе имеются указания на отравления анабазином, применяемым в сельском хозяйстве при борьбе с вредителями садов вследствие небрежного отношения к этому ядовитому веществу.

Ускоренный метод открытия алкалоидов в воде и в пищевых продуктах (муке, крупе, хлебе, соли, сахаре и пр.) разработан А. В. Степановым и М. Д. Швайковой.

Реактивы. 1. Реактив Бушарда. Растворяют 1 г иода и 2 г иодистого калия в 50 мл дистиллированной воды.

2. Реактив Зонненштейна. К раствору кислого фосфорнокислого натрия (Na_2HPO_4), подкисленному азотной кислотой, приливают подкисленный азотной кислотой раствор молибденовокислого аммония до полного осаждения. Осадок промывают водой до нейтральной реакции и растворяют в возможно малом количестве раствора соды. Раствор выпаривают досуха, полученный остаток слегка прокаливают до полного удаления аммиака и по охлаждении растворяют в 10-кратном количестве воды,

после чего добавляют азотную кислоту до тех пор, пока выделившийся вначале осадок вновь растворится.

3. Реактив Драгендорфа. 8 г основного азотнокислого висмута растворяют в 20 г азотной кислоты (удельный вес 1,18) и раствор вливают в концентрированный раствор из 27,2 г иодистого калия. Через несколько дней отфильтровывают от выделившейся селитры и фильтрат разбавляют дистиллированной водой до 100 мл.

4. Аммиак 10%.

5. Натрий хлористый (поваренная соль).

6. Соляная кислота 1%.

7. Щавелевая кислота 10%.

8. Хлороформ.

Ход работы. 5 г растительного материала (мука, хлеб, крупа и т. д.) тщательно смешивают с 60 мл воды¹, подкисляют 10% раствором щавелевой кислоты до ясно кислой реакции и оставляют на один час при комнатной температуре, часто взбалтывая. Затем фильтруют через складчатый фильтр. На эту операцию затрачивается 4—6 часов.

Фильтрат смешивают в делительной воронке с 10 мл хлороформа, осторожно перевертывая делительную воронку раз 40—50; не рекомендуется энергично встряхивать воронку, так как может образоваться трудно делимая эмульсия.

Если хлороформный слой плохо отделяется, прибавляют растертый хлористый натрий (3 раза на кончике шпателя).

Хлороформное извлечение из кислой среды имеет целью удаление из исследуемого объекта посторонних веществ, однако надо иметь в виду, что в хлороформ могут переходить также и заметные количества алкалоидов, например, стрихнин, бруцин и некоторые другие.

Далее кислую водную жидкость подщелачивают 10% аммиаком до ясно щелочной реакции и снова извлекают 10 мл хлороформа, как описано выше.

Извлечение хлороформом повторяют не менее 3 раз (с добавлением поваренной соли). Хлороформные вытяж-

¹ Для того чтобы получить хорошо фильтрующиеся смеси, воду берут в следующем отношении к исследуемому объекту: для муки — 1:12, 1:15, для отрубей — 1:9, 1:10, для хлеба и крупы — 1:5.

ки из щелочной жидкости переносят в чистую воронку, промывают 5 мл дистиллированной воды¹ и фильтруют хлороформ через маленький сухой складчатый фильтр.

Далее хлороформ испаряют при температуре не выше 40° на водяной бане².

Остаток, полученный после испарения, растворяют в нескольких каплях дистиллированной воды, добавляя по каплям (без избытка) 1% раствор соляной кислоты. Отдельные капли полученного раствора распределяют на 4 часовых стекла и выпаривают. К остаткам добавляют капли общих реактивов на алкалоиды (1, 2 и 3). Образуется муть от алкалоидов или белков. Муть от алкалоидов должна быть больше той, которая может получиться от остатка, полученного при извлечении того же материала (мука, хлеб, крупа и т. п.), заведомо свободного от алкалоидов, взятого в том же количестве и обработанного в тех же условиях, как и испытуемый объект. При положительном результате с общими реактивами остальную часть остатка подвергают испытанию на отдельные алкалоиды соответствующими реактивами (см. А. В. Степанов «Судебная химия»).

При исследовании на алкалоиды солей, сахара и подобных веществ их растворяют в воде, подкисляют щавелевой кислотой до ясно кислой реакции и далее поступают, как описано при обработке водного кислого извлечения из растительных веществ (мука, хлеб и пр.).

При исследовании воды (и напитков) 100 мл ее подкисляют щавелевой кислотой и далее поступают, как это описано для кислого извлечения твердых веществ.

Если необходимо исследовать на алкалоиды продукты животного происхождения, следует пользоваться методом, описанным А. В. Степановым.

Примечание. Согласно указанию А. В. Степанова и М. Д. Швайковой, описанный метод открывает стрихнин, морфин, атропин при навеске муки 5 г, хлеба и перловой крупы 10 г в следующих количествах:

¹ При плохом разделении слоев добавляют растертую поваренную соль.

² При наличии табачного запаха хлороформ не испаряют, а взбалтывают с несколькими миллилитрами воды, слегка подкисленной 1% раствором соляной кислоты, при этом содержащийся алкалоид переходит в водный раствор и далее определение алкалоида ведут, как указано ниже.

Алкалоиды (в мг)	Слабо положи- тельная реакция	Положи- тельная реакция	Резко положи- тельная реакция
Стрихнин	0,8	1	2
Морфин	0,8	0,9	1
Атропин	—	1	3

ЛИТЕРАТУРА

- Рейслер А. В., Гигиена питания, М., 1952.
 Степанов А. В., Судебная химия, М.—Л., 1939.
 Швайкова М. Д. и Степанов А. В., Фармакология и токсикология, 1943, № 5, стр. 55.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Ниже приводится ряд приложений справочного характера, законодательство СССР о содержании солей тяжелых металлов (см. стр. 91) и инструкция о порядке расследования и учета пищевых отравлений (см. стр. 96—101).

Естественное содержание мышьяка, меди, цинка, фтора и ртути в растительном сырье и пищевых продуктах растительного и животного происхождения см. стр. 76—90.

ЕСТЕСТВЕННОЕ СОДЕРЖАНИЕ МЫШЬЯКА, МЕДИ, ЦИНКА, ФТОРА И РТУТИ В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Наименование объектов	As	Cu	Zn	F	Hg
	в мг на 1 кг сухого вещества				в γ на 1 кг сырого вещества
Семена злаков и других растений, а также продукты из них:					
Бобы коричневые	0,55—0,70	—	—	—	—
„ зеленые	0—0,8	—	—	1,01	0,3
Горох, цельное зерно	0—0,563	11,5—19,3	48,1	0,33	—
„ без оболочки	—	7,9—17,4	—	—	—
„ зеленый	—	9,8	—	—	—
„ молодые зеленые семена	—	8,6	—	—	—
Гречиха	0,291—0,842	—	11,8	—	—
Гречневая мука	—	7,7	—	—	—
„ крупа	—	4,9—21,9	—	0,32	—
Джугара	0,536—0,863	—	—	—	—
Кукуруза	0,025—0,398	4,4—6,8	20,4	0,7	—
Кукурузная мука	—	2,0	—	—	—
Корнфлекс	—	2,0	—	—	—
Манная крупа	—	7,4	—	0,21	—
Маш	0,091—0,141	—	—	—	—
Овес	0,214—0,833	6,5	22	0,29	—
Овсяное зерно	0—0,5	—	—	—	—
Овсяная крупа	—	8,7	—	—	—
„ мука	1,1	5,4	—	—	—
Овсяные хлопья	0	—	77,5	—	—
Перловая крупа	—	10,7—12,8	—	—	—
Подсолнух	0,076—0,418	—	—	—	—

Просо	0,306—0,599	18,9	19,6	0,91	—
Пшено	0,068—0,557	7,8	6,5—18,7	0,27	—
Пшеница	—	6,7	—	0,8—1,7	—
Пшеничная крупа	0,207	12,1—16,4	38—87,4	0,33	—
Пшеничные отруби	0—0,147	Следы—5,2	—	0,12—0,5	—
Пшеничная мука	—	5,2	—	—	1,05
Пшеничный хлеб белый	—	—	—	0,87	2,65
Пшеничный хлеб серый (85%)	0,152—0,598	4,0—10,2	2,9	0,06—0,76	до 0,76

Перловая крупа
Подсолнух

1,1
0
0,076—0,418
5,4
10,7—12,8
77,5

Просо	0,306—0,599	—	19,6	0,91	—
Пшено	—	18,9	—	0,27	—
Пшеница	0,068—0,557	7,8	6,5—18,7	0,8—1,7	—
Пшеничная крупа	—	6,7	—	—	—
Пшеничные отруби	0,207	12,1—16,4	38—87,4	0,33	—
Пшеничная мука	0—0,147	Следы—5,2	—	0,12—0,5	—
Пшеничный хлеб белый	—	5,2	—	—	1,05
Пшеничный хлеб серый (85%)	—	—	—	0,87	2,65; 5
Рис	0,152—0,598	4,0—10,2	—	—	до 0,76
Рис полированный	—	Следы—2,1	2,9	0,06—0,76	—
Рисовые отруби	—	—	33,3	—	—
Рожь	0,253—0,737	5,9	13	0,69—1,05	—
Ржаная мука	0,5	4,4	—	0,52—0,85	—
Рожь 95%	—	—	—	0,85	—
Рожь 60%	—	—	—	0,52	—
Ржаной хлеб	—	—	—	0,72	—
Сорго, цельное зерно	—	—	13,8	—	—
Соя	—	12	22,6—44,1	—	—
Фасоль	0,164—0,46	17,5	56,4	—	—
Фасоль без оболочек	—	9,1	—	—	—
Фасоль зеленая	—	10,4—12,1	—	—	—
Чечевица	0,164—0,841	8,1—17,3	28	0,26	—
Ячмень	0,057—0,609	7,2	21,2	—	—
Ячневая крупа	—	11,1	—	—	—
Ячменная мука	0	—	—	—	—
Ж м ы х					
Кокосовый	—	10,5	—	—	—
Кукурузный	—	13,2	—	—	—
Льняной	—	21,8	—	—	—

Продолжение

Наименование объектов	As	Cu	Zn	F	Hg
	■ мг на 1 кг сухого вещества				■ γ на 1 кг сырого вещества
Овощи					
Амем (кинза)	—	34,1—48,4	—	—	—
Арбуз	—	9,1	—	—	—
Артишоки	—	20,1	—	—	—
Базилик (Реан)	—	9,0—14,0	—	—	—
Баклажаны	0,075—0,150	10,5—15,7	37,8	—	—
" без кожицы	—	14,5—18,2	—	—	—
Бамия	—	16,0—27,1	—	—	—
Брюква	—	—	18,2	—	—
Батат	—	3,4—8,8	5,1	—	—
Груша земляная	—	—	11,4	—	—
Дыня	—	6,1—6,5	16,2	—	—
Кабачки	0,060—0,250	—	—	—	—
Капуста	0—0,540	9,0—12,3	21,2	0,66—1,39	—
" курчавая	Около 0,325	—	—	—	—
" брюссельская	—	8,2	—	—	—
" цветная	—	16,5	25,4	0,86—2,09	—
Картофель	0,015—0,408	2,30—12,3	13,7	0—0,70	0—2,5 (без кожицы)
" молодой	—	—	11,3	—	—
Кольраби	—	15,0	—	—	—
Кресс-салат	0,154—0,323	—	—	—	—
Лук зеленый	0,013—0,230	12,0—12,7	—	—	—
" порей	0,020—0,116	5,0—23,8	100	0,89—0,99	—
	—	5,8—28,9	23,8	0,44—2,4	—

Мангольд шинкованный
 Морковь
 Огурцы
 Перец горький
 Сладкий

Около 0,272
 0,028—0,452
 0,029—0,787
 0,066—0,167
 0,047—0,167
 —

—
 4,0—10,7
 11,3—17,8
 5,0—16,4
 4,2—22,6
 7,0

—
 9,7
 43,6
 —
 —
 —

—
 0,46
 —
 —
 —
 —

8,73

Кресс-салат
Лук зеленый
" порей

0,154—0,323
0,013—0,230
0,020—0,116

15,0
12,0—12,7
5,0—23,8
5,8—28,9

11,3
100
23,8

0,82—0,99
0,41—0,57

Кожин(12)

Мангольд шинкованный	Около 0,272	—	—	—	—
Морковь	0,028—0,452	4,0—10,7	9,7	0,46	—
Огурцы	0,029—0,787	11,3—17,8	43,6	—	—
Перец горький	0,066—0,167	5,0—16,4	—	—	—
" сладкий	0,047—0,167	4,2—22,6	—	—	—
Пастернак	—	7,0	—	8,73	—
Петрушка	0,200—0,333	10,0—16,3	—	—	—
Портулак	—	20,0—35,3	—	—	—
Ревень	—	9,5	19,6	—	—
Редис	0,026—0,090	28,7	22,8	—	—
Редька	0,065—0,150	7,2—13,4	—	—	—
Резак (сибех)	—	12,5—18,5	—	—	—
Репа	—	8,0	28,8	—	—
" пфальская	Около 0,045	—	—	5,18	—
Салат	—	—	—	—	—
" кочанный	—	11,6	105,2	—	—
" кресс	—	23,0—47,8	—	4,38	—
" латук	Около 0,430	6,1—16,5	14,9—31,5	—	—
Свекла	0—0,212	4,0—5,42	68,9	0,5—1,17	—
" сахарная	—	8,5	—	—	—
" листья	—	10,7—22,7	—	—	—
Сельдерей	—	1,7	16,1	5,70	—
" листья	—	10,7—13,9	—	—	—
Спаржа	—	11,6—24,0	51,6	—	—
Томаты	0—0,468	8,9—19,8	66,6	0—1,37	0
Тыква	0,030—0,200	4,0—15,3	44,4	—	—
Турнепс	—	4,5—11,0	—	—	—
Укроп	0,162—0,275	14,1—28,0	—	—	—
Цетрон	—	13,2—16,0	—	—	—
Чеснок	—	—	31,7	—	—
Шпинат	Около 0,170	11,0—15,0	120,7	3,80	—

Продолжение

Наименование объектов	As	Cu	Zn	F	Hg
	в мг на 1 кг сухого вещества				в 1 кг сырого вещества
Шрешт-черли	—	10,2—13,3	—	—	—
Щавель	0,230—0,333	—	27,7	1,09	—
Эндивий	Около 0,212	—	—	—	—
Эстрагон (тархун)	—	6,6—10,2	—	—	—
Плоды и продукты из них					
Абрикосы	0,0015	6,2	3,3	0,08—0,24	—
Айва	—	7,8	—	—	—
Апельсин	—	6,4	—	—	—
" сок	—	—	—	—	—
" корка и отжимки	—	—	12,3	—	—
Ананас	—	—	20,2	—	—
Брусника	—	8,3	—	—	—
Банан	—	—	—	0,12	—
Виноград	—	8,5	—	—	—
" сок	0,0—0,4	2,1—4,8	9,1—12,9	—	—
Вишня с косточками	—	5,3	—	—	—
" мякоть	—	4,0—11,7	—	—	—
Винная ягода	—	—	5,6	—	—
Груша	—	5,7	5,5	0,61	—
Гранат, съедобная часть	0,3—0,6	1,7—6,3	9,2	—	—
Ежевика	—	—	11,9	0,31	—
Земляника	—	10	—	—	—
Изюм	—	1,9	—	—	—
	—	3,0—3,8	4,4	—	—
			2,5	—	—

Коринка	0,08—0,7	16,6	—	0,72
Клюква	—	4,8—7,8	—	0,11
Крыжовник	—	8,1	—	—
Каштан	—	9,2	—	—
Лимон	—	10,2	—	—
сок	—	—	2,4	—
корка и отжимки	—	—	22,7	—
	—	8,3	—	—
	—	6,2	—	—
	—	—	7,5	—

сок	—	2,1—4,8	9,1—12,9	—
Вишня с косточками	—	5,3	—	—
мякоть	—	4,0—11,7	—	—
Винная ягода	—	—	5,6	0,61
Груша	—	5,7	5,5	—
Гранат, съедобная часть	0,3—0,6	1,7—6,3	9,2	0,31
Ежевика	—	10	11,9	—
Земляника	—	1,9	4,4	—
Июм	—	3,0—3,8	2,5	—

6 М. И. Крылова	Коринка	—	16,6	—	—	—
	Клюква	0,08—0,7	4,8—7,8	—	0,72	—
	Крыжовник	—	8,1	—	0,11	—
	Каштан	—	9,2	—	—	—
	Лимон	—	10,2	—	—	—
	„ сок	—	—	2,4	—	—
	„ корка и отжимки	—	—	22,7	—	—
	Малина красная	—	8,3	—	—	—
	Мандарин	—	6,2	—	—	—
	„ сок	—	—	7,5	—	—
	„ корка и отжимки	—	—	17,5	—	—
	Миндаль, ядро	—	12,6	21,5	0,09	—
	Орех китайский (арахис)	—	9,7	—	—	—
	„ грецкий	Около 0,097	10,3—12,1	—	—	—
	„ кокосовый	—	11,4	—	—	—
	„ лесной	—	14,0	10,3	—	—
	„ pekan	—	13,9	—	—	—
	„ фисташки	—	12,2	—	—	—
	Персик	—	6,3	2,0	—	—
	Пампельмус	—	4,8	—	—	—
	Померанц	—	5,5	—	—	—
	Слива	—	3,0—9,7	2,0	0,10	—
	Смородина	—	—	—	0,69	—
	Финики	—	5,3	—	—	—
	Чернослив	—	7,3	—	—	—
	Черника	—	0,0	—	—	—
	Яблоки	0,0008—0,545	2,3—7,5	9,2	0,13—0,21	0
Грибы						
Белый гриб (Bol. edulis)		0	—	36,9—74	—	—

Наименование объектов	As	Cu	Zn	F	Hg
	■ мг на 1 кг сухого вещества				в 1 на 1 кг сырого вещества
Березовик цельный (<i>Bol. scaber</i> Fr.)	0	35,5	130	—	—
„ шляпка	—	21,6	202,3	—	—
„ пенек	—	14,9	74,9	—	—
Валуй (<i>Russula foetens</i>)	—	25,9	97,5	—	—
„ цельный	0,1	—	—	—	—
Волнушка (<i>L. torminosus</i>)	—	161,2	241,9	—	—
Дождевик (<i>Lycoperden gemmatum</i> Batsch.)	—	—	42,6—296	—	—
„ цельный	2,4	—	—	—	—
Дрожжи (<i>Sacharomyces cerevisiae</i>)	—	168,2—174,9	179	—	—
Зонтик (<i>Lepiota procera</i>)	—	106,0	95	—	—
„ шляпка	—	21,0	186	—	—
„ пенек	—	30,1—31,7	110—137	—	—
Козляк (<i>Bol. bovinus</i> Fr.)	—	44,4	143	—	—
„ цельный	—	46,7	154,4	—	—
Лисичка (<i>Canthar. cibarius</i> Fr.)	—	—	165	—	—
„ цельная	—	32,6	187	—	—
<i>Laccaria laccata</i> цельный	—	—	98	—	—
<i>Lactarius subdulcis</i> Fr.	—	32,1	258—158	—	—
Масленок обыкновенный (<i>Bol. luteus</i> Fr.)	Следы	—	—	—	—
„ цельный	—	16,5	105	—	—
„ шляпка	—	—	—	—	—
„ пенек	—	—	—	—	—
Моховик (<i>Bol. variegatus</i>)	—	—	—	—	—
„ цельный	—	—	—	—	—
„ зеленый (<i>B. subtomentosus</i> Fr.)	—	—	—	—	—
„ каштановый (<i>Bol. castanes</i>) цельный	—	—	—	—	—

Мухомор краснеющий (<i>Am. rubescens</i>) шляпка	—	56,6	211
Олений осенний (<i>Armillaria mellea</i>) шляпка	0	32,9	140
Олений осенний (<i>Armillaria mellea</i>) пенек	—	16,0	—
Олений летний (<i>Pholicta mutabili</i>) шляпка	—	28,0	146
Олений летний (<i>Pholicta mutabili</i>) пенек	—	18,2	96,5
Олений (<i>Cantharellus Schäf</i>)	0	—	—
Олений (<i>Cantharellus Schäf</i>)	0,4	—	—
		22,2	41,7

* Мухомор краснеющий (*Am. rubescens*) цель-
 ный шляпка
 Опенок осенний (*Armillaria mellea*)
 пенек
 " летний (*Pholicta mutabili*) шляпка
 пенек
 Подосиновик (*B. rufus* Schäf)
 Рыжик (*L. delicosus* Fr.)
 Синюк (*Bolet. cyanescens*) цельный
 Строчок мелкий (*Helvella esculenta*) цельный
 крупный (*Helvella gygas*) цельный
 Серый мухомор (*Am. rubescens*) цельный
 Сыроежка ломкая (*R. fragiles* Fr.)
Tricholoma nudum шляпка
 пенек
 Чернушка (*L. necator* Schw.)
 Шампиньон (*Psalliot. campestr.*)
 шляпка
 пенек

Прочие продукты

Бамия
 Какао
 Ламинария (морская капуста)
 Меласса
 Плоды оливкового дерева
 Патока
 Чай грузинский
 " индийский
 Кофе жареный
 Майоран (пряности)

—	56,6	211	—	—
0	32,9	140	—	—
—	16,0	—	—	—
—	28,0	146	—	—
—	18,2	96,5	—	—
0	—	—	—	—
0,4	—	41,7	—	—
—	33,3	154	—	—
—	50,5	159,8	—	—
—	54,0	211	—	—
—	—	—	—	—
0	—	122	—	—
—	59,8	82,9	—	—
—	37,7	—	—	—
0	—	—	—	—
0,6	—	161	—	—
—	66,6	102	—	—
—	57,3	—	—	—
—	—	—	—	—
—	16,0—27,1	—	—	—
—	35,0	—	—	—
30,85	—	—	—	—
Около 0,041	—	—	—	—
—	14,7	—	—	—
—	26,2	—	81,3	—
—	—	—	123	—
—	—	—	0,24	—
—	—	—	8,68	—
—	—	—	—	—

[illegible]

желудок (стенки)	—	6,3	—	—	0,16; 0,41
кишки	—	6,0	—	—	0,05
кровь	—	7,0	—	—	0,09
легкое	0—0,220	5,3—11,4	—	—	—
мозг	—	4,10—30,19	—	—	—
костный	—	0,16	—	—	—
мышечная ткань	0—0,600	4,0—15,6	148	1,24; 2,42	—

молочная железа	—	16,31—19,14	—	—	—	0,16
молоко коровье	Около 0,177	1,2—2,59	—	0,23—0,70	—	—
" козье	—	—	—	0,54—4,00	—	—
масло	0	Следы	—	—	—	—
молозиво	—	5,0	—	—	—	—
пахтанье сливочного масла	—	1,34	—	—	0,32	0,24
печень	0—1,000	12,0—182,0	283	—	0,32	—
почки	0—0,600	10,48—39,74	—	—	0,08	—
селезенка	0,080—0,160	3,95—11,37	—	—	0,06	—
сердце	0,080—0,150	—	—	—	—	—
сыр	—	2,0—2,6	—	—	—	—
сливки	Около 0,05	—	—	—	—	—
Теленок:						
легкое	—	10,00	—	—	—	—
мышечная ткань	—	13,86	148	—	—	—
мозг красный костный	—	4,4	—	0,66	—	—
печень	—	70,9	—	—	—	—
сердце	—	29,3	—	—	—	—
Кролик:						
легкое	—	8,1	—	—	—	—
мышечная ткань	—	7,2—16,0	73	—	—	—
печень	—	10,6	—	—	—	—
Свинья:						
жировая ткань (околопочечный жир)	0,142—0,220	—	—	—	—	—
легкое	0	5,3	—	—	—	—
мышечная ткань	0—1,849	8,87	148	—	—	0,16

Наименование объектов	As	CuI	Zn	F	Pb	Hg
	в мг на 1 кг сухого вещества				в мг на 1 кг сырого вещества	γ на 1 кг сырого вещества
печень	0	16,46—46,82	—	—	—	0
почки	0	7,58—41,03	—	—	—	—
селезенка	—	4,04—15,35	—	—	—	—
Моллюски:						
гребенка	—	12,3	—	—	—	—
устрицы интенсивно зеленого цвета (Труро)	—	2 440	—	—	—	—
устрицы, не имеющие зеленого цвета (Амстельдип)	—	156	—	—	—	—
устрицы слабо зеленого цвета (Труро)	—	876	—	—	—	—
Птицы						
Гусь:						
мышечная ткань	0	8,3	—	—	—	—
печень	—	573,0	—	—	—	—
сердце	—	19,97	—	—	—	—
Индейка:						
мышечная ткань	0,002	5,4—7,3	—	—	—	—
Курица:						
зоб	—	3,2	—	—	—	—

легкое
мышечная ткань
печень
почки
яйцо
белок
желток

Утка:

Около 0,500
Около 0,540
Около 0,480

2,4
4,49—12,55
12,4
11,7
8,2
Следы—19,6
2,5—8,0

29—141
—
—
—
0
99

0,19—0,57

7,3
11,1; 15,3
12,6; 14,5

мышечная ткань	0	8,3	—	—	—	—
печень	—	573,0	—	—	—	—
сердце	—	19,97	—	—	—	—
Индюшка:	0,002	5,4—7,3	—	—	—	—
мышечная ткань	—	3,2	—	—	—	—
Курица:	—	—	—	—	—	—
зоб	—	—	—	—	—	—

легкое	—	2,4	—	—	—	—
мышечная ткань	0	4,49—12,55	29—141	—	—	—
печень	—	12,4	—	—	—	—
почки	—	11,7	—	—	—	—
яйцо	Около 0,500	8,2	0	0,19—0,57	—	—
белок	Около 0,540	Следы—19,6	99	—	—	—
желток	Около 0,480	2,5—8,0	—	—	—	—
Утка:	—	7,3	—	—	—	—
мышечная ткань	—	11,1; 15,3	—	—	—	—
яйцо, желток	—	12,6; 14,5	—	—	—	—
белок	—	—	—	—	—	—
Пчелы:	—	25,0	—	—	—	—
работница	—	24,5	—	—	—	—
вполне развившаяся матка (личинка)	—	22,7	—	—	—	—
молодая матка (личинка)	—	2,5	—	—	—	—
мед	—	—	—	—	—	—
Ракообразные:	—	—	—	—	—	—
гамбей	2,57	—	—	—	0,6	—
крабы (ножки самки)	4,78	—	—	—	—	—
креветки	1,72	14,4	—	—	0,2	—
омары	—	38,8	—	—	0,1—0,2	—
раки	16,7—16,3	—	—	—	—	—
Рыбы:	—	—	—	—	—	—
мышечная ткань	—	—	33—41	—	—	—
белуга	2,98—6,19	—	—	—	—	—

Наименование объектов	As	Cu ²⁺	Zn	F	Pb	Hg
	■ мг на 1 кг сухого вещества				■ мг на 1 кг сырого вещества	в γ на 1 кг сырого вещества
белуга, мышечная ткань (вареная)	19,53	—	—	—	—	—
вахня	—	13,4	—	—	—	—
горбуша	3,4—3,83	—	—	—	—	—
зубатка пятнистая	14,71—13,98	—	—	—	—	—
камбала	5,7—15,09	7,3	101	—	До 0,35	—
кета	5,13—6,91	—	—	—	—	—
кошка морская	—	8,4	—	—	—	—
кутум	3,32—5,86	—	—	—	—	—
лещ	1,44—14,28	—	—	—	—	—
лосось	6,19—6,53	7,8	—	—	—	—
макрель	—	15,4	—	—	—	—
навага	11,8	9,7	—	15,9—23,7	—	—
кожа	—	—	—	261	—	—
позвонки	—	—	—	1 179—1 509	—	—
мука из наваги	15,50	—	—	283	—	—
окунь	10,81—15,15	6,2—18,7	—	—	—	—

осетрина	5,02—5,96	7,1	—	—	До 0,25	—
палтус	14,15—15,67	—	—	—	0—1,96	—
пикша	—	—	—	—	0—0,45	—
печень	3,41—5,64	—	—	1,38	—	—
рыбец	0—15,58	—	—	—	1,38—1,64	—
сазан	—	—	—	—	—	—
сайда	2,1—8,10	—	—	—	0,1—0,2	0,2
северюга	2,84—4,97	11,1	—	—	—	—

лосось	1,44—14,28	7,8	—	—	—
макрель	6,19—6,53	15,4	—	15,9—23,7	—
навага	—	9,7	—	261	—
кожа	—	—	—	1 179—1 509	—
позвонки	15,50	—	—	283	—
мука из наваги	10,81—15,15	6,2—18,7	—	—	—
окунь	—	—	—	—	—

7 Методы санитарно-химических исследований

осетрина	5,02—5,96	—	—	—	До 0,29	—
палтус	—	7,1	—	—	0—1,96	—
пикша	14,15—15,67	—	—	—	0—0,45	—
печень	—	—	—	—	—	—
рыбец	3,41—5,64	—	—	1,38	—	—
сазан	0—15,58	—	—	—	1,38—1,64	—
сайда	—	—	—	—	—	—
севрюга	2,1—8,10	—	—	—	0,1—0,2	0,2
сельдь	2,84—4,97	11,1	—	—	—	—
сиг	4,15—5,6	—	—	—	—	—
скумбрия	—	10,0	—	—	—	—
судак	0,015—13,7	—	—	—	—	—
тарань	2,73—5,67	—	—	—	0—0,6	4; 8—16
треска	11,62—26,25	29,8	—	—	0—0,63	—
печень	—	44,0	—	—	—	—
спинные позвонки	—	—	—	495	—	—
тресковый жир (рафинированный)	—	Следы	—	—	—	—
угорь (мясо)	—	—	142	—	—	—
форель	4,42—6,54	10,3	—	—	—	—
шпроты	—	—	—	—	0,1	—
щука	4,13—10,07	8,5—12,3	—	—	—	—

Необходимо, однако, при оценке величин, приведенных в табл. 1 и 2, иметь в виду, что эти данные получены различными исследователями в различных странах и различными методами.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Адамова А. А., Босин А. Г., Воскобойникова М. И., Твердышева О. И., Гигиена и санитария, 1949, № 11, стр. 34.
- Акопджанян В. И., Вопросы питания, 1937, № 4, стр. 55.
- Беренштейн Ф. Я., Успехи современной биологии, 1949, т. XXVII, в. 3, стр. 407.
- Григорьянц Н. Н., Труды Туркменского медицинского института, Ашхабад, 1950, т. 4, стр. 498—511.
- Зотова В. П. и Орлов Н. И., Вопросы питания, 1935, т. IV, в. 5, стр. 40.
- Капанадзе П. И., Гигиена и санитария, 1948, № 11, стр. 35.
- Коган А. М. и Насырова К. М., Вопросы питания, 1938, № 4—5, стр. 106.
- Крылова М. И., Вопросы питания, 1952, № 1, в. 5, стр. 40.
- Орлов Н. И., Съедобные и ядовитые грибы, грибные отравления и их профилактика, М., 1953.
- Симаков, Биохимия, 1936, т. 1, в. 6, стр. 685.
- Штенберг А. И., Вопросы питания, 1939, № 5, стр. 61.
- Он же, Там же, 1940, № 4, стр. 20.
- Он же, Там же, 1941, № 2, стр. 17.
- Он же, Там же, 1941, № 5—6, т. 10, стр. 29.
- Rost E., Handbuch der Lebensmittel chemie Bömer, Tillmans und Juckenak, Berlin, 1933, в. I, 1069.

ЗАКОНОДАТЕ
ЖЕЛЫХ МЕТАЛ
ПРОДУКТАХ, В

Наименование

Дрожжи (6
дрожжевая масса)

Желатина пище

Кислоты:
винная

лимонная
молочная п

молочная,
мая в ко
промышленн
уксусная,
ческая

фосфорна

Краситель

Мясные к

Напитки

1 Обо
медицин
санитар
промыш
ств

ЗАКОНОДАТЕЛЬСТВО СССР О СОДЕРЖАНИИ СОЛЕЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЫШЬЯКА В ГОТОВЫХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ, В СЫРЬЕ, ПОЛУФАБРИКАТАХ И В ПОСУДЕ¹

Наименование	Допустимые количества ■ мг/кг	Основание
М ы ш ь я к		
Дрожжи (белково- дрожжевая масса)	4	Постановление ВГСИ от 6/V 1943 г., протокол № 170—25/16
Желатина пищевая	Следы	ОСТ 28, утвержденный НКММП
Кислоты: винная	1,4	Постановление УМС от 14/VI 1934 г., протокол № 38/54; ОСТ 424
лимонная	1,4	ГОСТ 908—41
молочная пищевая	Не должна содержать 0,05	ГОСТ 490—41
молочная, применяе- мая в кондитерской промышленности	Не должна со- держат в сорте пищевой и чи- стой	Постановление УМС от 31/X 1938 г., протокол № 21/34, § 4
уксусная, лесохими- ческая		ОСТ 235, 1937
фосфорная	3	Постановление УМС от 26/IX 1938 г., протокол № 18/31, § 4
Краситель амарант	14	Постановление УМС от 4/II 1934 г., протокол № 18/34
Мясные кубики	70 (0,007%)	Постановление УМС от 16/III 1937 г., протокол № 4/76, § 3
Напитки	Не должны содержать	ОСТ 39, 40, 328, 330, 331, 333, 334, 355, 360, 390

¹ Обозначение сокращений: УМС — комитет питания Ученого медицинского совета СССР; ВГСИ — Всесоюзная государственная санитарная инспекция; НКПП — Народный комиссариат пищевой промышленности; ОСТ — общесоюзный стандарт; ГОСТ — Государственный общесоюзный стандарт; НКММП — Народный комиссариат мясо-молочной промышленности; НКТИ — Народный комиссариат тяжелой промышленности.

Наименование	Допустимые количества ■ мг/кг	Основание
Олово марки 01 для лужения консервных же- стянок	150	Постановление УМС № 2720 от 25/XII 1937 г., протокол № 6, § 3 и ОСТ 27—39
Олово марки 02 для лужения посуды	200 (0,02%)	ОСТ 27—39; постанов- ление УМС от 14/V 1937 г., протокол № 6/78; санитарное законодатель- ство 1939 г.
Патока	Не должна со- держат (до 1/IV 1941 г. допускалось 2 мг/кг) Не должен содержать 500 (0,05%)	ГОСТ 8425
Пергамент раститель- ный	500 (0,05%)	ГОСТ 1341—41
Сера для окуривания бочек	1750 (0,175%)	Постановление УМС от 7/VI 1938 г., протокол № 7/20, § 4
Сера для окуривания яблок и бочечной тары на плодоовощных заво- дах	400 (0,04%)	Постановление УМС от 21/VI 1939 г., протокол № 12/50, § 2
Сернистый ангидрид для консервирования пло- доовощных изделий	14	Постановление УМС от 25/VIII 1938 г., протокол № 15/28, § 1
Тальк молотый, марка „А“, предназначенный для кондитерской про- мышленности	1	ГОСТ 879—41
Яблочное пюре (оку- ренное серой, содержа- щей 0,175% As); допу- скается исключительно в качестве полуфабриката в кондитерской промыш- ленности		Постановление УМС от 21/VI 1939 г., протокол № 12/50, § 2
С у р ь м а		
Олово марки 01 для лужения консервных же- стянок	150 (0,015%)	ОСТ № 2720, утвер- жденный НКТП 31/X 1936 г.
Олово марки 02 для лужения посуды	500 (0,05%)	ОСТ № 2720, утвер- жденный НКТП 31/X 1936 г. и УМС от 21/X 1937 г., протокол № 3, § 2

Наименование

Эмаль посуды (пр
люви, если после
чения в этой посуде
уксусной кислоты в
ледней не будет обн
жена сурьма)

Глазурь гончарны
делий

Готовые консервы
стяночные

Желатина пищева

Лак для консе
жести

Металлическая
для обертывания
лада и других кон
ских изделий

Металлическая
для чая с предва
ной расфасовкой
пергаменте

Олово марки
лужения консервн
стянок

Олово марки
лужения пище
котлов и кухонн
суды

Припой оловянно
консервных жести

Наименование	Допустимые количества в мг/кг	Основание
Эмаль посуды (при условии, если после кипячения в этой посуде 4% уксусной кислоты в последней не будет обнаружена сурьма)	40 000 (4%)	Постановление УМС от 31/V 1935 г., протокол № 4/60, § 5
С в и н е ц		
Глазурь гончарных изделий	Не должна отдавать свинца в 4% уксусную кислоту при полчасовом кипячении в указанных изделиях	Постановление УМС Наркомздрава СССР от 10/VI 1933 г., протокол № 8/1, § 2
Готовые консервы жестяночные	Полное отсутствие при навеске ■ 15 г	Постановление УМС от 3/XI 1937 г.; инструкция НКПП СССР и ВГСИ от 25/VIII 1938 г.
Желатина пищевая	Не допускается	ОСТ 28, утвержденный НКММП
Лак для консервной жести	400 (0,04%)	Постановление УМС от 29/VI 1933 г., протокол № 26/42, § 1
Металлическая фольга для обертывания шоколада и других кондитерских изделий	10 000 (1%)	Постановление УМС от 2/X 1925 г.
Металлическая фольга для чая с предварительной расфасовкой в полупергаменте	100%	Постановление УМС от 25/XII 1937 г., протокол № 6, § 1
Олово марки 01 для лужения консервных жестянок	400 (0,04%)	ОСТ № 2720, утвержденный НКТП 31/X 1936 г.
Олово марки 02 для лужения пищеварных котлов и кухонной посуды	2 500 (0,25%)	То же (в циркуляре Наркомздрава РСФСР от 22/XII 1927 г. за № 320/32 допускается 1%; то же в циркуляре ВГСИ от 22/II 1938 г. за № 04—2)
Припой оловянный для консервных жестянок:		

Наименование	Допустимые количества в мг/кг	Основание
при изготовлении жестянок в „замок“ при изготовлении „внахлестку“	65% 35%	Инструкция НКПП и ВГСИ СССР от 25/VIII 1938 г., раздел IV, § 14

М е д ь

Варенье и повидло	10	Инструкция НКПП СССР и ВГСИ от 25/VIII 1938 г. за № 242-р
Кетчуп	35	То же
Желатина пищевая	35	ОСТ 28, утвержденный НКММП
Компоты фруктовые и пюре	5	Постановление УМС от 25/IX 1938 г., протокол № 18/31, § 2
Молоко сгущенное	5	Постановление УМС от 31/V 1935 г., протокол № 44/60, § 2
Овощные консервы	10	Инструкция НКПП и ВГСИ от 25/VIII 1938 г. за № 242-р
Олово марки 01 для лужения консервных же- стянок	100	ОСТ 2720, утвержден- ный НКПП 31/X 1936 г.
Олово марки 02 для лужения пищеварных котлов	300	ОСТ 2720, утвержден- ный НКПП 31/X 1936 г.
Раковые консервы	60	Инструкция НКПП СССР и ВГСИ от 25/VIII 1938 г. за № 242-р
Рыбные консервы с то- матной заливкой	8	
Томат паста (сухое ве- щество 30%)	80	
Томат пюре (сухое ве- щество 20%)	20	
Томат пюре (сухое ве- щество 15%)	15	

Наименование

Экстракты фруктовые

Желатина пищевая

Допущено применение
оцинкованной посуды
для кипячения воды

Допущено применение
оцинкованных тазов
ванн для мойки посуды
и для хранения
продуктов в пред-
метных общественно-
го питания

Допущены бидоны
молока из оцинко-
ванной жести (внутри лу-
да а снаружи оцин-
кованные)

Допущена оцин-
кованная жесть для
авторефрижератор-
ных и столо-
вых инспекти-
рованных про-
дуктов; та-
ки, ведра для
мяса

Бычков И. Я.
Сборник важнейших
противоэпидеми-
ческих мероприятий

Наименование	Допустимые количества ■ мг/кг	Основание
Экстракты фруктовые	30	Постановление УМС от 25/IX 1938 г., протокол № 18/31, § 2

Ц и н к

Желатина пищевая	Следы	ОСТ 28, утвержденный НКММП
Допущено применение оцинкованной посуды для кипячения воды	—	Постановление УМС от 12/III 1931 г., протокол № 3/19, § 2
Допущено применение оцинкованных тазов и ванн для мойки посуды и для хранения сухих продуктов ■ предприя- тиях общественного пи- тания	—	Правила Наркомздрава РСФСР от 6/X 1931 г. („На фронте здравоохра- нения“, официальный от- дел № 40—41, 1931 г.)
Допущены бидоны для молока из оцинкованной жести (внутри луженые, а снаружи оцинкован- ные)	—	Постановление УМС от 23/V 1931 г., протокол № 5/21, § 4
Допущена оцинкован- ная жечь для обивки авторефрижератора, мя- совозок и столов, на ко- торых инспектируют мя- сопродукты; тазы, шай- ки, ведра для переноса мяса	—	Постановление УМС от 11/IV 1938 г., протокол № 10, § 3

ЛИТЕРАТУРА

Бычков И. Я., Вопросы питания, 1938, № 6, стр. 158.
Сборник важнейших официальных материалов по санитарным и
противоэпидемическим вопросам, М., 1949, стр. 311.

ИНСТРУКЦИЯ О ПОРЯДКЕ РАССЛЕДОВАНИЯ И УЧЕТА ПИЩЕВЫХ ОТРАВЛЕНИЙ

Утверждена
Всесоюзной государственной
санитарной инспекцией
22/III 1946 г.

(Извлечение)

В целях установления причины и принятия необходимых мер по ликвидации и профилактике пищевых отравлений каждый случай пищевого отравления подлежит обязательному тщательному расследованию.

САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОЕ РАССЛЕДОВАНИЕ ПИЩЕВЫХ ОТРАВЛЕНИЙ

1. Расследование пищевых отравлений должен производить государственный санитарно-пищевой инспектор, а при отсутствии его — районный (городской) госсанинспектор¹.

2. До прибытия госсанинспектора предварительное расследование должен производить врач, а там, где нет врача, — средний медицинский работник, оказавший первую помощь пострадавшим и установивший или заподозривший пищевое отравление.

3. При оказании первой помощи медицинский работник обязан:

а) изъять из употребления остатки подозреваемой пищи;

¹ В связи с новым положением с госсанинспекции в случае отсутствия специальных госсанинспекторов эти функции переходят к работникам санитарно-эпидемиологических станций.

б) собрать рвотные и каловые массы заболевших и промывные воды;

в) направить изъятую пищу, собранные выделения и промывные воды на исследование в санитарно-бактериологическую лабораторию или обеспечить их сохранение до прибытия госсанинспектора;

г) впредь до выяснения всех обстоятельств дела запретить реализацию подозреваемых пищевых продуктов.

4. Госсанинспектор, приступая к расследованию пищевого отравления, должен придерживаться следующего порядка:

а) установить связь с медицинским работником, оказавшим первую медицинскую помощь заболевшим;

б) подвергнуть личному опросу и осмотру больных (при наличии ряда случаев — выборочно);

в) установить связь с лабораторией;

г) обследовать пищевой объект, где произошло отравление, базу, с которой поступил подозреваемый продукт, и пищевое предприятие, на котором он вырабатывался, если они находятся в одном и том же населенном пункте;

д) привлечь в необходимых случаях к участию в расследовании, ликвидации и предупреждении отравлений наиболее квалифицированных санитарных работников соответствующей специальности, сотрудников санитарных или санитарно-бактериологических институтов, эпидемиологов, клиницистов, токсикологов и др.

Примечание. Реализация подозрительного продукта должна быть немедленно запрещена на любом этапе расследования.

5. Установив связь с медицинским работником, оказавшим первую помощь, госсанинспектор должен выяснить у него время и обстоятельства начала отравления, количество заболевших, основные симптомы заболевания, ход госпитализации, обеспеченность койками и принятые меры (сбор и направление материала в лабораторию, запрещение реализации подозрительного продукта и др.).

6. При опросе больных госсанинспектор должен:

а) выяснить, чем питались пострадавшие в день заболевания и в течение предыдущих 2 дней, а также не пострадавшие, но питавшиеся одновременно с пострадавшими в той же столовой (буфете и т. д.);

б) установить, имеются ли заболевания среди членов семей пострадавших, чем и где они питались;

в) выявить путем сопоставления этих данных продукты, употреблявшиеся в пищу всеми заболевшими и могущие быть заподозренными как причина отравления;

г) установить время, прошедшее с момента употребления подозреваемого продукта до появления первых признаков заболевания;

д) тщательно проанализировать всю клиническую картину заболевания с учетом первичных симптомов, дальнейшего течения и исхода, при этом необходимо исключить заболевание иной этиологии, напоминающее по отдельным признакам пищевое отравление (катарр или язва желудка, воспаление желчного пузыря, почечные и печеночные колики, обострение хронического энтероколита);

е) направить на исследование в лабораторию подозреваемые продукты;

ж) обеспечить взятие и отсылку в лабораторию крови заболевших для посева и серологических реакций.

7. Для отбора проб, подлежащих лабораторному исследованию, госсанинспектор должен вызвать работника лаборатории со стерильной посудой¹. При невозможности вызвать работника лаборатории госсанинспектор лично производит выемку проб для исследования. Собранные материалы должны быть направлены госсанинспектором в наиболее квалифицированную санитарно-бактериологическую лабораторию.

Скоропортящиеся продукты, направляемые в иногороднюю лабораторию, должны доставляться во льду.

П р и м е ч а н и е. При явной картине токсикоинфекции не следует посылать в лабораторию пищевые продукты для исследования на соли тяжелых металлов или направлять на бактериологическое исследование продукты, не являющиеся по своей природе благоприятной средой для развития микробов, вызывающих токсикоинфекции (мука, крупа, варенье, сахар, соль и др.).

8. При подозрении на бактериальную причину пищевого отравления привлекается бактериологическая лаборатория для постановки исследований, в том числе проводится посев крови (в остром периоде) и серологические реакции с кровью переболевших. Серологические реак-

¹ В случае бактериологического анализа.

ции ставятся через 7—8 дней после начала заболевания и повторно через 12—15 дней.

При большом числе заболевших серологическому исследованию подвергается кровь у наиболее тяжело переболевших, а при небольшом числе — по возможности кровь всех переболевших.

ПОРЯДОК ОТБОРА МАТЕРИАЛОВ И НАПРАВЛЕНИЕ ИХ В ЛАБОРАТОРИЮ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Для лабораторного исследования посылаются следующие материалы:

а) остатки подозреваемой пищи, полуфабрикаты и исходное сырье;

б) рвотные массы, промывные воды, испражнения пострадавших;

в) смывы с оборудования, инвентаря и др.

Примечания. 1. На исследование посылают те материалы, которые по предварительным данным санитарно-эпидемиологического расследования подозреваются в наибольшей причинной связи с происшедшим отравлением.

2. Если при промывании желудка применяются лекарственные средства, такие промывные воды в лабораторию не направляются.

2. Пробы для бактериологического анализа отбираются с соблюдением общепринятых правил в отношении стерильности.

Примечание. При отсутствии стерильной посуды материал может быть отправлен в посуде, предварительно подвергнутой кипячению; обеззараживание дезинфицирующими средствами посуды, предназначенной для взятия проб, не допускается.

3. Твердые объекты можно пересылать завернутыми в несколько слоев вощаной или пергаментной бумаги, а за отсутствием ее — в оберточной бумаге.

4. Для исследования мяса и мясных изделий отбирают около 500 г продукта из различных мест. Солонину и соленые продукты, находящиеся в бочечной таре, берут сверху, из середины и со дна бочки. В отдельную посуду набирают 100—200 мл рассола.

Пробы рыбы отбирают в количестве нескольких экземпляров. От крупной рыбы берут звенья из 2—3 мест.

5. Пробы жидких и полужидких объектов отбирают после тщательного перемешивания в количестве около 200 г. Вторые блюда отбирают в количестве 1—2 порций.

6. Для исследования консервов отбирают остатки из вскрытой банки. В случае отсутствия остатков забирают невскрытые банки консервов той же автоклавоварки; бомбажные банки отбирают в первую очередь.

7. Фекальные и рвотные массы берут от каждого больного отдельно в количестве 50—100 г; промывные воды — в количестве 100—200 мл; кровь для посева и серологических исследований — в количестве 5—10 мл.

8. На пробы наклеивают этикетки; пробы нумеруют, опечатывают сургучной печатью или пломбируют и упаковывают так, чтобы гарантировать целостность материала.

Пересылка проб должна производиться в кратчайший срок, так как время от взятия проб до начала анализа может отразиться на результате исследования.

9. К пробам, посылаемым в лабораторию для исследования, необходимо приложить сопроводительный документ, в котором должны быть указаны следующие сведения: наименование объекта, время изъятия и отправления проб в лабораторию (месяц, число, час); перечень проб с указанием их веса, характера тары и упаковки (стерильность посуды, наличие печатей и т. д.); причины направления проб в лабораторию.

Для того чтобы лаборатория могла лучше ориентироваться, необходимо дать подробное описание случая пищевого отравления с указанием возможной его причины.

При приеме проб лаборатория должна выдать расписку, указав время получения проб.

Исследование материалов, доставленных в лабораторию в связи с пищевым отравлением, производится немедленно по их получении.

ПРИМЕР ОФОРМЛЕНИЯ ПРОТОКОЛА ЛАБОРАТОРНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Протокол № 10

Исследования клюквенного киселя

Образец доставлен 25 ноября 1952 г. при отношении за № 35 санитарного врача Ипатьевского района Н. Н. Овчинникова.

Образец до
образцами в ж
бечевкой, кон
оттиском. Неп
ную банку, за
кой, концы к
припечатаны
«санитарный
клеена белая
Вес образца б
Образец пр
го цвета. Кон
свойственный
ском исследов
обнаружено.

Данные хи
1) реакция
2) реакция
3) соли ме
цинк;
4) количес
цинк и 1 кг п

З а к
венного
в пищу
количес
ление; м

Образец доставлен упакованным вместе с другими образцами в желтую оберточную бумагу, перевязанную бечевкой, концы которой скреплены пломбой с неясным оттиском. Непосредственно образец упакован в стеклянную банку, закрытую белой бумагой, завязанную бечевкой, концы которой пропущены через кусок картона и припечатаны к картону сургучной печатью с оттиском: «санитарный врач Ипатьевского района». На банке наклеена белая бумага с надписью «Клюквенный кисель». Вес образца брутто 500 г.

Образец представляет собой кисель фиолетово-красного цвета. Консистенция образца желеобразная, запах, свойственный клюквенному киселю. При макроскопическом исследовании образца посторонних включений не обнаружено.

Данные химического исследования показали:

- 1) реакция на лакмус кислая;
- 2) реакция на мышьяк отрицательная;
- 3) соли меди и свинца не обнаружены; найдены соли цинка;
- 4) количество цинка ■ пересчете на металлический цинк и 1 кг продукта составляет 420 мг.

Анализ производил Петров

З а к л ю ч е н и е. Исследованный образец клюквенного киселя признается неудовлетворительным и ■ пищу непригодным вследствие наличия больших количеств цинка (420 мг), могущих вызвать отравление; мышьяк, медь и свинец не обнаружены.

Заведующий лабораторией Иванов

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
Оформление материалов, направляемых в лабораторию для исследования	8
Схема санитарного исследования	9
Методы химического анализа	9
Общие правила исследования пищевых продуктов при пищевых отравлениях	9
Органолептическое исследование и подготовка материала к химическому исследованию	10
Мышьяк	11
Качественное определение мышьяка	11
1. Цинкокислотный метод обнаружения мышьяка	11
2. Обнаружение мышьяка путем выделения его на медную проволоку	16
Количественное определение мышьяка	19
Сурьма	24
Качественное определение сурьмы	24
Количественное определение сурьмы	25
Определение мышьяка и сурьмы при их совместном при- сутствии	29
Свинец, медь и цинк	33
Определение свинца, меди и цинка	33
Количественное определение свинца	37
Количественное определение меди	39
Количественное определение цинка	40
Фтористые соли	43
Определение фтора	44
Качественное определение фтора	46
Количественное определение фтора	47
Барий	53
Определение растворимых в соляной кислоте солей бария (углекислых, хлористых)	54

Ртуть
 Качественно
Цианиды
 Выделение
 Определение
Нитриты
 Качественно
 Количество
 Грисса
Тетраэтилсвинец
Дульцин (парфен)
Соланин
Алкалоиды
Приложения
 Естественные
 фториды
 процедуры
Естественные
 в организме
 жиры
Законодательство
 методы
 таблицы
Инструкции

Ртуть	55
Качественное определение ртути	55
Цианиды	58
Выделение синильной кислоты	58
Определение синильной кислоты	60
Нитриты	62
Качественное определение нитритов	62
Количественное определение нитритов по методу Грисса	63
Тетраэтилсвинец	64
Дульцин (параэтоксифенилмочевина)	68
Соланин	70
Алкалоиды	72
Приложения	75
Естественное содержание мышьяка, меди, цинка, фтора и ртути в растительном сырье и пищевых продуктах растительного происхождения	76
Естественное содержание металлов, мышьяка и фтора в организмах животных и пищевых продуктах животного происхождения	84
Законодательство СССР о содержании солей тяжелых металлов и мышьяка в готовых пищевых продук- тах, в сырье, полуфабрикатах и в посуде	91
Инструкция	96

М. И. Крылова. Методы санитарно-химических исследований продуктов при пищевых отравлениях.

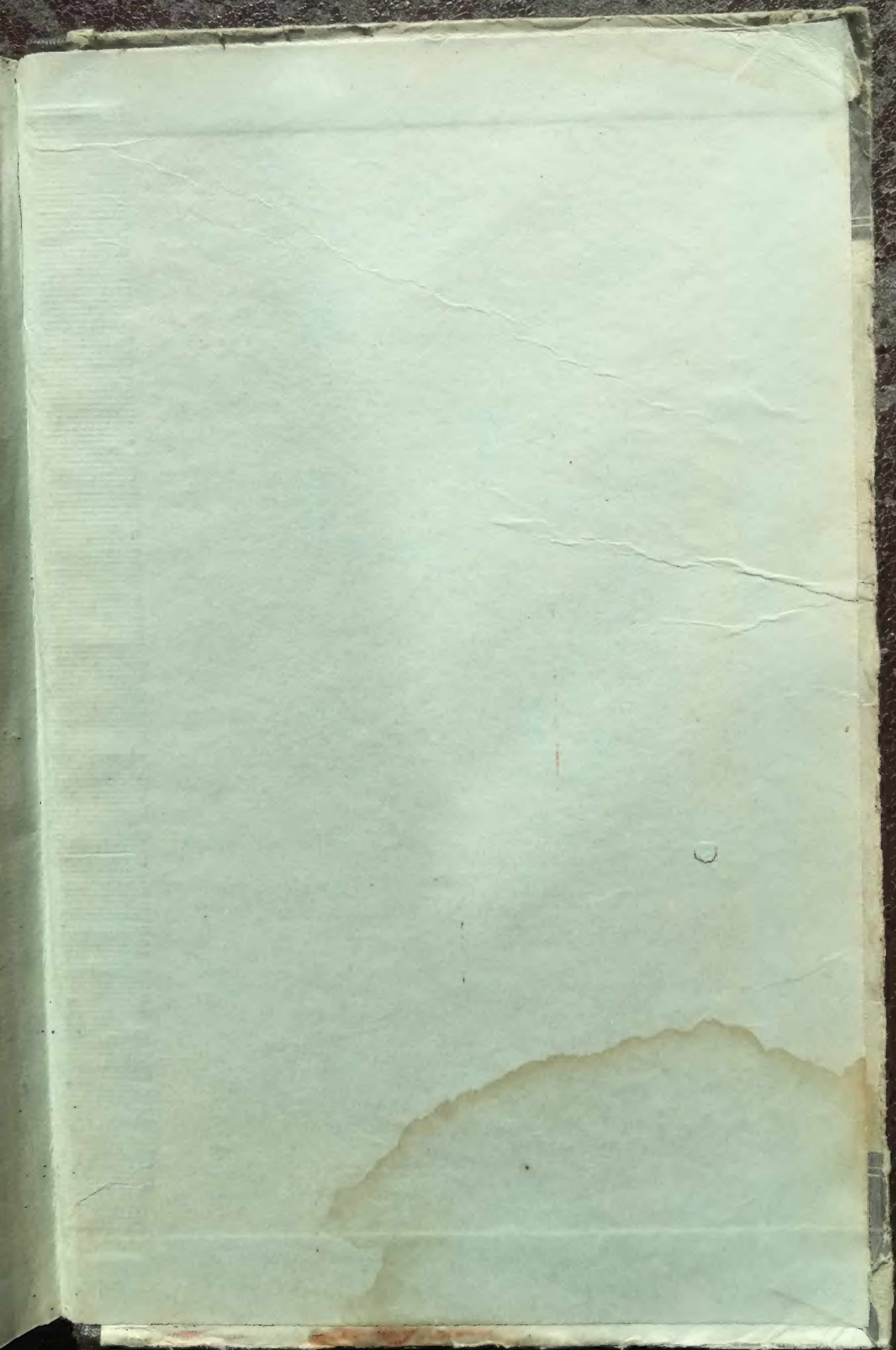
Редактор *Н. И. Орлов*

Техн. редактор *А. И. Сачева*

Корректор *О. А. Лосой*

Сдано в набор 19/XI 1953 г. Подписано
к печати 19/II 1954 г. Формат бумаги
 $84 \times 10 \frac{1}{32} = 1,63$ бум. л. 5,33 печ. л. 5,53 уч.-
изд. л. Тираж 13 000 экз. Т01459. МБ—53.

Медгиз, Москва, Петровка, 12.
Заказ 504. Набрано в 13-й журнальной
типографии Союзполиграфпрома Главиздат
Министерства культуры СССР.
Москва, Гудероковский пер., 1а.
Отпечатано в типографии Медгиза.
Москва, Ногатинское шоссе, д. 1. Заказ 308.
Цена 2 р. 80 к. Переплет 1 р.



3 р. 80 к.